

M/38102-US

Int. Cl. 2

DD1 F 9/73

⑬ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

20

3

DT 23 64 091 B2

4

# Auslegeschrift 23 64 091

Aktenzeichen: P 23 64 091.7-43

Anmeldetag: 21. 12. 73

Offenlegungstag: 11. 7. 74

Bekanntmachungstag: 15. 7. 76

⑭ Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

28. 12. 72 Japan 48-3056

29. 12. 72 Japan 48-3149

29. 1. 73 Japan 48-12230

29. 12. 72 Japan 48-3148

30. 12. 72 Japan 48-2112

9. 2. 73 Japan 48-15869

⑮ Bezeichnung:

Flammfeste, unschmelzbare Fasern und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑯ Anmelder:

Kuraray Co., Ltd., Kurashiki, Okayama (Japan)

⑰ Vertreter:

Schiff, K.L.; Föner, A.v., Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dr.;  
Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑱ Erfinder:

Nihongi, Yutaka; Yasuhira, Nobuo; Kurashiki (Japan)

⑲ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US 23 76 511

# Patentansprüche:

1. Flammfeste, unschmelzbare Fasern, bestehend aus einem gehärteten Melamin-Aldehyd-Harz oder einem Alkyläther davon, einem gehärteten Kondensationsprodukt aus dem Melamin-Aldehyd-Harz und einer damit kokondensierbaren Verbindung und/oder einer gehärteten physikalischen Mischung des Melamin-Aldehyd-Harzes mit einem hitzhärtbaren oder thermoplastischen, faserbildenden Polymerisat, sowie gegebenenfalls üblichen Faseradditiven, wobei das Melamin-Aldehyd-Harz in allen Fällen mindestens 60 Gew.-% der Fasern ausmacht.
2. Fasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Quellvermögen in Wasser von weniger als 2,0, eine Doppelbrechung von weniger als 0,02, einen Weißgrad nach Judd von weniger als 0,7, eine Festigkeit von 1,6 bis 5,0 g/Denier aufweisen und/oder beim Erhitzen auf 300° C eine Schrumpfung von weniger als 10% zeigen.
3. Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Melamin-Aldehyd-Harz das Kondensationsprodukt aus einem Melamin, einem N-substituierten Derivat davon, Guanamin, einem substituierten Guanamin und/oder einer Mischung davon mit einem aliphatischen, cyclischen oder aromatischen Aldehyd oder einer Mischung dieser Aldehyde enthalten.
4. Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus dem gehärteten Kondensationsprodukt eines Melamin-Aldehyd-Harzes und 0,02 bis 40 Gew.-% einer damit kokondensierbaren Verbindung oder einer gehärteten physikalischen Mischung des Melamin-Aldehyd-Harzes mit 0,02 bis 40 Gew.-% eines zweiten faserbildenden Polymerisats bestehen.
5. Fasern nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zweites faserbildendes Polymerisat ein wasserlösliches, thermoplastisches Polymerisat enthalten.
6. Fasern nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserlösliches, thermoplastisches Polymerisat einen Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 500 bis 3200 und einem Verseifungsgrad von 75 bis 100 Mol-% in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, enthalten.
7. Fasern nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2 bis 20 Gew.-% Borsäure oder 0,02 bis 10 Gew.-% eines Borats, bezogen auf das Gewicht des Polyvinylalkohols, enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung der Fasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung eines Melamin-Aldehyd-Vorkondensats oder des mindestens 60 Gew.-% dieses Vorkondensats enthaltenden Faserrohstoffs in an sich bekannter Weise in eine erhitzte Atmosphäre verspinnt und gleichzeitig das Lösungsmittel verdampft und das Vorkondensat aushärtet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Faserrohstoff ein durch Kondensation eines Melamins mit einem Aldehyd in Gegenwart eines zweiten faserbildenden Polymerisats gebildetes Melamin-Aldehyd-Vorkon-

densat einsetzt, das 0,02 bis 40 Gew.-% des zweiten Polymerisats enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Faserrohstoff eine physikalische Mischung aus einem Melamin-Aldehyd-Vorkondensat mit 0,02 bis 40 Gew.-% eines zweiten faserbildenden Polymerisats einsetzt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung verwendet wird, die eine mit einem Rotationsviskosimeter vom Typ B bestimmte Viskosität von 40 bis 3600 Poise aufweist und den Faserrohstoff in einer Konzentration von 20 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, enthält.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung mit einem pH-Wert von 5 bis 9 verwendet.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung eines Melamin-Aldehyd-Vorkondensats bzw. des mindestens 50 Gew.-% dieses Vorkondensats enthaltenden Faserrohstoffs in eine Luft- oder ein Inertgas enthaltend auf eine Temperatur von 170 bis 320° C erhitzte Atmosphäre zu einer Faser verspinnt, die ein Quellvermögen in Wasser von 1,5 bis 3,0 aufweist, die Faser bei einer Temperatur von mehr als 100° C in der Wärme bei einem Streckverhältnis von mindestens dem 1,1fachen der ursprünglichen Länge der Faser verstreckt und anschließend die gestreckte Faser durch Erhitzen während einer ausreichenden Zeit auf eine ausreichende Temperatur zu einer Faser mit einem Quellvermögen in Wasser von weniger als 1,5 aushärtet.

Die Erfindung betrifft flammfeste oder flammwidrige, unschmelzbare Fasern, insbesondere Fasern, die überwiegend aus einem Melamin-Aldehyd-Harz bestehen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Für gewisse Anwendungszwecke und ganz allgemein zur Verhinderung der Brandgefahr und damit verbundener Gefahren besteht ein Bedürfnis, allgemeine Textilprodukte wie Kleidungsstücke, insbesondere Kinderbekleidung, Bettzeug, Vorhänge, Matten, Teppiche usw., aus flammfesten oder flammwidrigen Fasern herzustellen.

Zusätzlich zu den Flammfestigkeitseigenschaften ist es erwünscht, daß die Textilien und Fasern thermisch unschmelzbar sind, eine geringe thermische Schrumpfung zeigen und beim Erhitzen so wenig Rauch oder giftiges Gas wie möglich bilden, da diese unerwünschten Eigenschaften eine erhebliche Gefährdung des Benutzers darstellen.

Praktisch alle gut bekannten Fasern, die allgemein verwendet werden, sind äußerst brennbar und daher gefährlich. Ausnahmen sind Spezialfasern, wie anorganische Fasern, Kohlenstoff-Fasern und Phenolharzfasern. Selbst wenn eine Faser flammfest ist, ist sie normalerweise schmelzbar oder schrumpft bei Hitzeeinwirkung oder kann, wenn sie erhitzt wird, große Mengen von Rauch und/oder giftigem Gas entwickeln. Somit ist auf Grund dieser Eigenschaften, selbst wenn die Faser flammfest ist, das Material nicht dazu geeignet, die Brandgefahr und mögliche Körperbeschädigungen zu verhindern. Mit anderen

Worten, ist es zusätzlich zu der Flammfestigkeit als solcher häufig absolut notwendig, daß die Faser auch die oben angegebenen Eigenschaften besitzt.

Die genannten Spezialfasern sind, trotz ihrer Flammfestigkeitseigenschaften, nicht für die allgemeine Verwendung in der Textilindustrie geeignet. Daher werden die anorganischen Fasern und die Kohlenstoff-Fasern, obwohl sie wünschenswerte Flammfestigkeitseigenschaften besitzen, im allgemeinen nicht zur Herstellung von Textilwaren verwendet, da sie bezüglich bestimmter Bedingungen, die für derartige Anwendungszwecke vorhanden sein müssen, Nachteile aufweisen. Insbesondere lassen sich diese Fasern wegen ihrer geringen Festigkeit und Biegsamkeit nur schlecht verspinnen und weben und zeigen ferner eine gute thermische Leitfähigkeit, eine geringe Hygroskopizität, einen schlechten Griff und eine schlechte Färbbarkeit. Weiterhin ist es schwierig, Phenolharzfasern zu verspinnen und zu weben, da sie nur eine geringe Festigkeit aufweisen, d. h. Reißfestigkeiten von lediglich 1 bis 1,5 g/Denier besitzen, obwohl diese Fasern auf Grund ihrer Flammfestigkeitseigenschaften steigendes Interesse gewinnen. Weiterhin besitzen die Phenolharzfasern eine charakteristische gelbbraune Färbung und werden, selbst nachdem sie praktisch weiß gebleicht worden sind, schnell durch Sonneneinwirkung verfärbt. Weiterhin können diese Fasern sehr schlecht angefärbt werden. Derartige Eigenschaften sind für Textilfasern, die allgemein angewandt werden sollen, absolut unzureichend, so daß Phenolharzfasern in der Textilindustrie keine breite Anwendung gefunden haben.

Es besteht daher ein Bedürfnis für Fasern, die neben der Flammfestigkeit auch die anderen Eigenschaften besitzen, die ihre Verwendung zur Herstellung von Textilgütern ermöglichen.

In der Literatur ist es bislang nicht beschrieben worden, daß man Fasern herstellen kann, die überwiegend aus Melamin-Aldehyd-Harzen bestehen. Die veröffentlichte japanische Patentanmeldung Nr. 47-14771 betrifft Fasern, die aus Polyvinylalkohol und N-Methylolmelamin oder methyliertem Methylolmelamin hergestellt sind. Da die in dieser Mischung vorhandene Menge an N-Methylolamin lediglich 5 bis 20 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Polyvinylalkohols, beträgt, wird die sich ergebende Faser als Polyvinylalkoholfaser bezeichnet, da sie überwiegend aus diesem Material besteht. Weiterhin sind diese Fasern brennbar und zeigen eine thermische Schrumpfung, da sie bei 300° C schmelzen. Diese Fasern stellen daher keine flammfesten Fasern im oben angegebenen Sinne dar. Demgegenüber beträgt die minimale Menge des in den erfindungsgemäßen Fasern enthaltenen Melaminharzes mindestens 150 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht von anderen Polymerisaten, wie Polyvinylalkohol, die ebenfalls vorhanden sein können. Das in der genannten japanischen Patentanmeldung beschriebene Verfahren ist im wesentlichen ein Trocken-Spinnverfahren zur Herstellung von Polyvinylalkoholfasern. Überdies besitzen die nach diesem bekannten Verfahren hergestellten Fasern im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie Polyvinylalkoholfasern, da sie, wenn sie mit einer Flamme in Berührung kommen, brennen und vollständig schmelzen und beim Erhitzen eine erhebliche thermische Schrumpfung zeigen. Die erfindungsgemäßen

Fasern sind flammfest und unschmelzbar und zeigen beim Erhitzen ein äußerst geringes thermisches Schrumpfen. Demzufolge unterscheidet sich der Erfindungsgegenstand erheblich von dem in der genannten japanischen Patentanmeldung beschriebenen.

Aus der US-PS 23 76 511 sind bereits Fasern mit erhöhtem Erweichungspunkt und verbesserter Wasserbeständigkeit, aus einem synthetischen hitzehärtbaren Harz, beispielsweise einem Phenolaldehyd-Harz oder einem Harnstoff-Formaldehyd-Harz, und einem synthetischen thermoplastischen Harz, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt. In diesem ganz allgemein gehaltenen Stand der Technik findet sich unter anderem die Angabe, daß als andere synthetische hitzehärtbare Harze auch Melamin-Harze verwendet werden können. Diese Melamin-Harze unterscheiden sich jedoch von den erfindungsgemäßen Produkten dadurch, daß sie, wie in diesem Stand der Technik angegeben ist (S. 1, rechte Spalte, Zeilen 2 bis 4) Kondensationsprodukte aus Dicyandiamid und Formaldehyd darstellen. Die Kondensationsprodukte aus Dicyandiamid und Formaldehyd unterscheiden sich jedoch strukturell und hinsichtlich ihrer Eigenschaften von den erfindungsgemäßen Melamin-Aldehyd-Harzen, was aus der Literaturstelle »Aminoplastics«, C. P. Vale und W. G. K. Taylor, S. 58 und 59, hervorgeht. Weiterhin besteht insofern ein Unterschied, als die in diesem Stand der Technik genannten Lösungsmittel nicht ohne weiteres für die erfindungsgemäßen Melamin-Aldehyd-Harze geeignet sind. Wenn in diesem Stand der Technik auf S. 1 angegeben ist, daß das hitzehärtbare Harz und das thermoplastische Harz in im wesentlichen gleich großen Mengen eingesetzt werden sollen, so ist dies im Zusammenhang mit der S. 2, linke Spalte, zu sehen, in der angegeben ist, daß im Normalfall das hitzehärtbare Harz im Bezug auf das thermoplastische Harz in geringen Mengen eingesetzt wird. Die nach diesem Stand der Technik bevorzugten hitzehärtbaren Harze sind Phenol-Formaldehyd-Harze, beziehungsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harze, die an den erwähnten Nachteilen der charakteristischen gelb-braunen Färbung und der schlechten Anfärbbarkeit leiden.

Es ist weiterhin bekannt, daß Melamin-Formaldehyd-Harze häufig als Appreturen für die Textilien oder Gewebe verwendet werden. In diesem Fall haftet nur eine geringe Menge des Melaminharzes an der Oberfläche der die Gewebe ausmachenden Fasern an, so daß ein erheblicher Unterschied zwischen derartigen, mit einem Melaminharz überzogenen Fasern und den erfindungsgemäßen Fasern besteht, die aus Melamin-Aldehyd-Harzen aufgebaut sind.

Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, flammfeste Fasern herzustellen, die gleichzeitig unschmelzbar sind, eine geringe thermische Schrumpfung zeigen, beim Erhitzen nur eine geringe Menge Rauch und giftiges Gas entwickeln und dennoch eine hohe Festigkeit, einen hohen Weißgrad, eine gute Biegsamkeit, einen guten Griff und eine gute Färbbarkeit besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind daher flammfeste, unschmelzbare Fasern, die aus einem gehärteten Melamin-Aldehyd-Harz oder einem Alkyläther davon, einem gehärteten Kondensationsprodukt aus dem Melamin-Aldehyd-Harz und einer damit kokon-

denserbar, Verbindung und/oder einer gehärteten physikalischen Mischung des Melamin-Aldehyd-Harzes mit einem hitzehärtbaren oder thermoplastischen, faserbildenden Polymerisat, sowie gegebenenfalls üblichen Faseradditiven bestehen, wobei das Melamin-Aldehyd-Harz in allen Fällen mindestens 60 Gew.-% der Fasern ausmacht.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Fasern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Lösung eines Melamin-Aldehyd-Vorkondensats oder des mindestens 60 Gew.-% dieses Vorkondensats enthaltenden Faserrohstoffs in an sich bekannter Weise in eine erhitzte Atmosphäre verspinnt und gleichzeitig das Lösungsmittel verdampft und das Vorkondensat aushärtet.

Erfindungsgemäß ist es besonders bevorzugt, daß das Melamin-Aldehyd-Harz mit einem zweiten Polymerisat, wie Polyvinylalkohol, modifiziert oder vermischt ist, wodurch man eine Spinnlösung mit äußerst guter Verspinnbarkeit und Fasern mit äußerst vorteilhaften Eigenschaften erhält.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Fasern sind flammfeste und unschmelzbare Fasern mit einem Quellvermögen in Wasser von weniger als 2,0, die man durch Härten der durch Verspinnen der Melamin-Aldehyd-Vorkondensate gebildeten Fasern erhält.

Weitere Ausführungsformen, Gegenstände und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung und den Beispielen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung bestehen die Melaminfasern im wesentlichen zu 100 Gewichts-% aus den im folgenden beschriebenen Melamin-Aldehyd-Harzen. Natürlich können geringe Mengen von Verunreinigungen in diesen Harzen enthalten sein, die sich bei der Herstellung dieser Materialien eingeschlichen haben können. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bestehen die Fasern aus Melamin-Aldehyd-Harzen, die mit anderen faserbildenden Polymerisaten kondensiert oder vermischt sind. Es ist jedoch erforderlich, daß die Fasern dieser Ausführungsform mindestens 60 Gewichts-%, vorzugsweise 70 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Fasern, der weiter unten beschriebenen Melamin-Aldehyd-Harze enthalten. Somit besteht ein erheblicher Unterschied zwischen den erfindungsgemäßen Fasern und den Fasern, die nur geringe Mengen Melamin-Aldehyd-Harze enthalten oder mit derartigen Harzen überzogen sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird, wie oben bereits angedeutet wurde, zunächst durch Auflösen eines Melamin-Aldehyd-Vorkondensats in einem geeigneten Lösungsmittel eine Spinnlösung hergestellt. Die Vorkondensate sind in Wasser und organischen Lösungsmitteln lösliche und thermisch schmelzbare Harze mit niedrigem Molekulargewicht, die man mit Hilfe üblicher Verfahrensweisen durch Umsetzen eines Melamins mit einem Aldehyd erhält, was normalerweise in Lösung in einem üblichen Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren erfolgt. In diesem Zusammenhang sei auf die Veröffentlichungen von Vane und Taylor (*»Aminoplastics«*, 1964, S. 44) und Walker (*»Formaldehyde«*, 1944, S. 218) hingewiesen. Alternativ können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch im Handel erhältliche Melamin-Aldehyd-Vorkondensate eingesetzt werden.

Die Bedingungen bei der Reaktion des Melamins mit dem Aldehyd unter Bildung der genannten Vorkondensate sind nicht besonders kritisch. Im allgemeinen kann die Reaktion bei einer Temperatur von 50 bis 90° C während einer Zeitdauer von 10 Minuten bis zu 3 Stunden durchgeführt werden. Vorzugsweise hält man den pH-Wert der Reaktionsmischung in einem Bereich von 5 bis 9, obwohl man die Reaktion auch unter neutralen oder schwach sauren Bedingungen durchführen kann.

Die Reaktion kann in Gegenwart eines Lösungsmittels für einen oder für beide Reaktionsteilnehmer ablaufen, wobei das besondere verwendete Lösungsmittel nicht kritisch ist und irgendein Material angewandt werden kann, in dem einer oder beide Reaktionsteilnehmer gelöst werden können. Das zur Zeit bevorzugte Lösungsmittel ist Wasser, wobei zusätzlich andere Lösungsmittel, wie organische Lösungsmittel, verwendet werden können. Typische organische Lösungsmittel sind Alkohole, Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Dimethylacetamid, Phenole, Mischungen davon usw.

Zusätzlich kann die Reaktion in Anwesenheit eines entweder sauren oder alkalischen Katalysators durchgeführt werden. Typische saure Katalysatoren sind Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure usw., während Vertreter von alkalischen Katalysatoren Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat usw. sind.

Das Verhältnis der Reaktionsteilnehmer ist ebenfalls nicht besonders kritisch. Wenn man beispielsweise die Reaktion zwischen 2,4,6-Triamino-s-triazin (im folgenden als »Melamin« bezeichnet) und Formaldehyd betrachtet, ist es möglich, 1 Mol Melamin mit bis zu 6 Mol Formaldehyd umzusetzen, was auf Grund der Anwesenheit der 3 Aminogruppen in der Triazinverbindung möglich ist. Das Reaktionsprodukt besitzt definitionsgemäß einen Hydroxymethylierungsgrad von 6, wenn 1 Mol Melamin mit 6 Mol Formaldehyd verbunden wird. Der Hydroxymethylierungsgrad kann z. B. dadurch bestimmt werden, daß man die Differenz der zu dem Reaktionssystem zugesetzten Formaldehydmenge und der Menge an nicht umgesetztem Formaldehyd, das nach der Reaktion verbleibt, bestimmt und mit der Melaminmenge in Bezug setzt. Die erfindungsgemäßen Fasern können aus Vorkondensaten hergestellt werden, die einen Hydroxymethylierungsgrad von 1,5 bis 6,0 besitzen. Vorzugsweise sollte der Hydroxymethylierungsgrad der Vorkondensate, mit Rücksicht auf die Flammfestigkeit und die mechanischen Eigenschaften der Fasern, 2,0 bis 6,0 betragen.

Die genannten Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Melamin mit dem Aldehyd können von dem Fachmann nach Wunsch geändert werden. Diese Reaktion ist nicht neu, so daß der Fachmann sich ihrer ohne weiteres bedienen kann.

Vorzugsweise wird die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt, wozu man vorteilhafterweise Wasser verwendet. Das bei der Reaktion gebildete Vorkondensat kann in Form eines Pulvers isoliert werden, wenn man die als Reaktionsprodukt erhaltene Lösung einengt, abkühlt, mit einem Ausfällungsmittel versetzt und trocknet. Das pulverförmige Produkt kann dann in einem Lösungsmittel, wie Wasser, gelöst werden, so daß man die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Spinn-



gründeten dadurch hergestellt, daß man das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt (gebildet in Gegenwart eines Katalysators) bei einer Temperatur von 50 bis 80° C während 10 bis 60 Minuten mit dem Alkalol emulgiert;

5. den Mischungen aus dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt mit faserbildenden natürlichen oder synthetischen Polymerisaten. Typische Polymerisate sind hitzehärtbare (von den Melaminharzen verschiedene) Polymerisate und thermoplastische Polymerisate sowie Mischungen davon. Bevorzugt sind wasserlösliche, thermoplastische, faserbildende Polymerisate, wobei Polyvinylalkoholharze am bevorzugtesten sind, und
6. den Mischungen der obengenannten Produkte.

Irgendeines der sechs obengenannten Materialien kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Spinnlösung eingesetzt werden, so daß diese Materialien im folgenden insgesamt als »Vorkondensate« bezeichnet werden.

Bei denjenigen Vorkondensaten, bei denen noch weitere Materialien neben dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt vorhanden sind, muß das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt mindestens 60% des Vorkondensats ausmachen. Zum Beispiel muß bei den Materialien 3 und 5 das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt in einer Menge von mindestens 60 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Vorkondensats, vorhanden sein. Vorzugsweise ist das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt in dem Vorkondensat in einer Menge von mindestens 70 Gewichts-% enthalten. Die untere Grenze von 60 Gewichts-% ergibt sich daraus, daß bei geringeren Gehalten an Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt die Eigenschaften der gebildeten Fasern schlecht werden. Zum Beispiel können sich die dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt zuzuschreibenden besonderen Eigenschaften, wie die Flammfestigkeit, verschlechtern. Zusätzlich können auch die mechanischen Eigenschaften, wie die Festigkeit und die Dehnung, nachlassen.

Demzufolge kann irgendeines der genannten Vorkondensate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Spinnlösung verwendet werden. Wie oben bereits angegeben, kann man das Vorkondensat nach dessen Herstellung als Pulver gewinnen, oder man kann die erhaltene Reaktionslösung, erforderlichenfalls nach einer entsprechenden Aufkonzentration und/oder Verdünnung, als Spinnlösung einsetzen, oder man kann ein im Handel erhältliches Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt verwenden. Gleichgültig, wie man das Vorkondensat erhält, sollte die Spinnlösung eine Vorkondensatkonzentration von 20 bis 85 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Spinnlösung, aufweisen. Die Spinnlösung muß verspinbar und stabil sein, was der Grund für den bevorzugten Konzentrationsbereich von 20 bis 85% ist.

Das für die Spinnlösung bevorzugte Lösungsmittel ist Wasser, wobei zusätzlich auch andere Lösungsmittel, wie organische Lösungsmittel, eingesetzt werden können. Typische organische Lösungsmittel sind Alkohole, Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Dimethylacetamid, Phenole, Mischungen dieser Verbindungen usw.

Im allgemeinen hängt die Verspinbarkeit der

Lösung von ihrer Viskosität ab, obwohl das verwendete Lösungsmittel, der pH-Wert der Lösung, die Alterungstemperatur sowie die Art und die Menge der vorhandenen Additive einen gewissen Einfluß ausüben. Eine gute Verspinbarkeit wird erreicht, wenn die bei 35° C mit einem Rotationsviskosimeter (B-Typ) bestimmte Viskosität im Bereich von 40 bis 3600 Poise liegt. Wenn die Vorkondensatkonzentration in der Spinnlösung weniger als 20 Gewichts-% beträgt, ist es schwierig, eine Viskosität von 40 Poise zu erzielen, was eine schlechte Verspinbarkeit zur Folge hat und ein stabiles Spinnverfahren unmöglich macht. Wenn andererseits die Vorkondensatkonzentration der Spinnlösung mehr als 85% beträgt, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die Viskosität der Spinnlösung höher als 3600 Poise liegt, so daß es äußerst schwierig ist, die Spinnlösung herzustellen. Noch bevorzugter ist es daher, daß die Viskosität der Spinnlösung in einem Bereich von 200 bis 2500 Poise, noch bevorzugter in einem Bereich von 800 bis 1500 Poise, liegt, wobei die Viskositäten stets bei 35° C gemessen sind.

Die oben angegebenen Konzentrations- und Viskositäts-Bereiche sind, obwohl von erheblicher Bedeutung, nicht absolut kritisch, vorausgesetzt, daß die Spinnlösung »verspinbar« und »stabil« ist. Der Ausdruck »verspinbar« bedeutet, daß die Spinnlösung in wirtschaftlich annehmbarer Geschwindigkeit zu Fasern mit guten Eigenschaften versponnen werden kann. Der Ausdruck »stabil« weist darauf hin, daß die Lösung beim Stehenlassen oder während des Verspinnens kein Gel bildet. Somit kann, wenn die Konzentration des Vorkondensats nicht innerhalb des genannten Bereichs und/oder die Viskosität der Spinnlösung außerhalb des breiten Bereichs von 40 bis 3600 Poise liegt, es dennoch möglich sein, eine verspinbare und stabile Spinnlösung zu erhalten, wenn entsprechende Maßnahmen ergriffen werden. Die genannten Konzentrations- und Viskositäts-Bereiche sind jedoch bevorzugt.

Das Vorkondensat kann mit verschiedenen herkömmlichen Faseradditiven versetzt sein. Dennoch muß die Menge des Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukts mindestens 60 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorkondensats und der Additive, betragen.

Als Additive kann man zu dem Vorkondensat andere flammfest machende Mittel, Mattierungsmittel, Pigmente und irgendwelche anderen üblichen Faseradditive, die mit dem Vorkondensat verträglich sind, zusetzen. Diese herkömmlichen Additive können in üblichen Mengen zugegeben werden, mit der Maßgabe, daß das zugesetzte Additiv weder die Flammfestigkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Fasern noch die Unschmelzbarkeit und die weiteren erforderlichen Fasereigenschaften (wie den Weißgrad, die Festigkeit usw.) der erfindungsgemäßen Kondensate beeinträchtigt.

Als flammfest machende Mittel kann man zu der Spinnlösung anorganische, organische und sogenannte »reaktive« flammfest ausrüstende Materialien zusetzen. Typische anorganische flammfest machende Mittel sind z. B. Ammoniumsalze, wie Ammoniumphosphat und Ammoniumbromid, Chloride wie Calciumchlorid, Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid, und andere Verbindungen, wie Natriumsilicat, Borsäure, Alaune und Oxyde und Hydroxyde von Antimon und Zinn. Typische organische flammfest

machende Mittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Kresyläthylphosphat, Triphenylphosphat, chlorierte Paraffine, chlorierte Polyphenyle usw. Typischereaktive Harzmittel zwischen den Mitteln sind z. B. Phosphoromethylchlorid, Tetraäthyl-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid und Tri-(aziridinyl)-phosphin-oxyl usw.

Als faserbildendes Polymerisat (das, wie oben bereits angegeben, mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt entweder physikalisch vermischt oder kondensiert werden kann, kann man verschiedene faserbildende, hitzhärtbare Polymerisate, die von den Melaminharzen verschieden sind) und faserbildende, thermoplastische Polymerisate verwenden. Das besondere ausgewählte Polymerisat hängt von den gewünschten Eigenschaften der Fasern ab, wobei man auch Polymerisatmischungen sowie Mischungen mit den obengenannten Additiven einsetzen kann. Beispiele für geeignete faserbildende, thermoplastische Polymerisate sind thermoplastische Polymerisate, wie wasserlösliche Polymerisate, z. B. Cellulosederivate und Polyvinylalkohol, und in organischen Lösungsmittel lösliche Polymerisate, z. B. Polyvinylformal, Polyvinylbutylal, Polyamid, Polyvinylchlorid, Polyäthylenterephthalat und Polyacrylnitril.

Als Polymerisat kann man irgendein thermoplastisches oder hitzhärtbares Polymerisat verwenden, das für die Faserbildung geeignet ist und mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt verträglich ist. Bevorzugt sind thermoplastische, wasserlösliche, faserbildende Polymerisate. Zur Erzielung verschiedener Eigenschaften des Faserproduktes werden verschiedene Polymerisate eingesetzt. Zum Beispiel kann ein bestimmtes Polymerisat dafür bekannt sein, die Färbbarkeit der Fasern zu verbessern, so daß man es zu diesem Zweck zu dem Vorkondensat zusetzt. Der Fachmann ist jedoch leicht in der Lage, entsprechende Polymerisate für entsprechende Zwecke auszuwählen und einzusetzen.

Wenn diese Polymerisate einfach zur Bildung des Vorkondensats physikalisch mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt vermischt werden, kann die Spinnlösung wie folgt hergestellt werden: Man kann die Spinnlösung durch Vermischen einer wäßrigen Vorkondensatlösung (oder einer Lösung in einem anderen Lösungsmittel) mit einer getrennt hergestellten wäßrigen Lösung (oder einer Lösung in einem anderen Lösungsmittel) des Harzes (Polymerisats) bereiten. Wenn das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt, entweder als Handelsprodukt oder in der obigen Weise hergestellt, in Form eines Pulvers zur Verfügung steht, kann man das pulverförmige Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt und das Polymerisat getrennt in Wasser (oder einem anderen Lösungsmittel) lösen und die beiden Lösungen vermischen, oder man kann alternativ zunächst das Polymerisat in Wasser (oder einem anderen Lösungsmittel) lösen und anschließend das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt unter Ausbildung der Spinnlösung einmischen. Der besondere Weg, auf dem man die Spinnlösung erhält, ist nicht kritisch, insbesondere, was die physikalischen Mischungen anbelangt.

Zusätzlich können die Polymerisate unter Ausbildung des Vorkondensats mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt kondensiert werden. Zum Beispiel kann man das Melamin in Gegenwart des Poly-

merisats oder der Polymerisate in einem Lösungsmittel mit dem Aldehyd kondensieren, wobei man die Spinnlösung erhält. Alternativ kann man das Kondensationsprodukt als Pulver gewinnen und zur Herstellung der Spinnlösung in einem Lösungsmittel (z. B. Wasser) lösen. Zur Herstellung derartiger Vorkondensate kann irgendeine Verfahrensweise angewandt werden.

Wie oben bereits angegeben, beträgt die minimale Menge des Melamin-Aldehyd-Kondensationsproduktes in dem Vorkondensat 60 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorkondensats und der gegebenenfalls vorhandenen Additive. Die Ver-spinnbarkeit der Spinnlösung wird mit zunehmender Menge von Polymerisat-Additiven (d. h. faserbildenden Harzen, die mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt vermischt oder kondensiert sind) verbessert, wobei jedoch andererseits die Flammfestigkeitseigenschaften der erhaltenen Fasern in dem Maße abnehmen, in dem die Menge des Polymerisat-Additivs zunimmt, da diese anderen Polymerisate normalerweise brennbar sind. Anders ausgedrückt, beträgt demzufolge, vom Standpunkt der Flammfestigkeit aus gesehen, die maximale Menge der Polymerisat-Additive 40 Gewichts-%, vorzugsweise 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorkondensats und der Additive. Die minimale bevorzugte Menge für das Polymerisat-Additiv, insbesondere die wasserlöslichen, thermoplastischen, faserbildenden Polymerisate, beträgt 0,02 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Vorkondensat und Additiven. Mit Polymerisat-Additiv-Mengen unterhalb der Untergrenze von 0,02 Gewichts-% ist es schwierig, jedoch möglich, die Spinnbarkeit zu verbessern.

Die bevorzugten Polymerisat-Additive sind faserbildende, wasserlösliche, thermoplastische Polymerisate. Die bevorzugten wasserlöslichen Polymerisate sind Cellulosederivate, Polyacrylsäure, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Polyäthylendioxyd. Typische Cellulosederivate sind Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Äthylcellulose usw. Diese Polymerisate können als solche oder in Form von Mischungen verwendet werden.

Das bevorzugteste Polymerisat ist Polyvinylalkohol. Einer der Beweggründe für das Einarbeiten derartiger Polymerisat-Additive, insbesondere der wasserlöslichen, thermoplastischen Polymerisate, in die erfindungsgemäßen Fasern ist die Verbesserung der Biegsamkeit und der mechanischen Eigenschaften, wie der Festigkeit und der Dehnung, der sich ergebenden Fasern. Auf Grund der Tatsache, daß Melamin-Aldehyd-Harze im wesentlichen harte Harze sind und weiterhin die Biegsamkeit einer vollständig aus einem Melamin-Aldehyd-Harz bestehenden Faser schlechter ist als die anderer synthetischer Fasern, ist es bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Fasern zur Verbesserung der Fasereigenschaften mindestens eine geringe Menge (0,02 %) dieser wasserlöslichen thermoplastischen faserbildenden Polymerisate enthalten. Melamin-Aldehyd-Harz-Fasern, die diese wasserlöslichen, faserbildenden, thermoplastischen Polymerisate in eingemischter Form (im Fall einer physikalischen Mischung) oder in kondensierter Form (wenn das Polymerisat mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt umgesetzt ist) enthalten, besitzen eine günstigere Biegsamkeit und verbesserte mechanische Eigenschaften, die im wesentlichen zu-

nen hochviskösere synthetischer Fasern äquivalent sind.

Ein weiterer Grund für die Einarbeitung der wasserlöslichen, thermoplastischen, faserbildenden Polymerisate in die erfindungsgemäß eingesetzten Vorkondensate und Spinnlösungen besteht darin, die Verspinnbarkeit der letzteren zu verbessern. Eine Spinnlösung, die ausschließlich aus einem Melamin-Aldehyd-Harz bestehendes Harz enthält, kann, wenn die Lösung eine Viskosität von 200 bis 2500 Poise besitzt, durch Extrusion in eine Atmosphäre mit hoher Temperatur zu Fasern versponnen werden. Die Verspinnbarkeit dieser Lösung ist jedoch für die technische Anwendung nicht ausreichend, selbst wenn sie eine Viskosität innerhalb des angegebenen Bereichs besitzt, da die Verspinnungsgeschwindigkeit ziemlich niedrig liegt (d. h. 10 bis 20 m pro Minute beträgt) und es in gewissen Fällen schwierig ist, das Verspinnen bei höheren Geschwindigkeiten zu bewirken. Andererseits zeigt eine Spinnlösung, die das wasserlösliche, thermoplastische, faserbildende Polymerisat in Mengen, die innerhalb des oben angegebenen Bereichs liegen, enthält, bei einer Viskosität von 200 bis 2500 Poise eine ausgezeichnete Verspinnbarkeit, so daß es möglich ist, derartige Lösungen bei Geschwindigkeiten von 10 bis 150 m pro Minute zu verspinnen. Tatsache ist es jedoch, daß es möglich ist, eine Faser zu spinnen, die vollständig aus einem Melamin-Aldehyd-Harz ohne die genannten Polymerisat-Additive besteht, obwohl es bevorzugt ist, die letzteren Materialien einzuarbeiten.

Die Verspinnbarkeit einer Spinnlösung kann, wie oben bereits angegeben wurde, in einfacher Weise dadurch verbessert werden, daß man das Polymerisat-Additiv physikalisch einmischt. Eine weitere Steigerung der Verspinnbarkeit kann dadurch erzielt werden, daß man das Vorkondensat in Gegenwart des Polymerisat-Additivs, insbesondere in Gegenwart der wasserlöslichen, thermoplastischen, faserbildenden Polymerisat-Additive, am bevorzugtesten Polyvinylalkohol, herstellt. Zum Beispiel kann man eine Spinnlösung mit ausgezeichneter Verspinnbarkeit dadurch herstellen, daß man das Melamin zu einer Lösung der Polymerisat-Additive in Formalin (d. h. einer wäßrigen Formaldehydlösung) oder alternativ zu einer wäßrigen, Formaldehyd enthaltenden, Lösung der Polymerisat-Additive zugebt und die Mischung solchen Bedingungen unterwirft, daß das Vorkondensat gebildet wird. Somit wird eine Spinnungsgeschwindigkeit von bis zu etwa 210 m pro Minute möglich, wenn man eine Spinnlösung verwendet, die durch Umsetzen eine Melamins mit Formaldehyd in Gegenwart der Polymerisat-Additive hergestellt wurde.

Ein weiterer Grund für die bevorzugte Herstellung des Vorkondensats in Gegenwart eines Polymerisat-Additivs ist der folgende. Es wird derzeit angenommen, daß die Homogenität der Spinnlösung einen Einfluß auf die Spinnungseigenschaften ausübt (d. h. daß die Verspinnbarkeit mit steigender Homogenität zunimmt). Wenn man die Spinnlösung durch einfaches physikalisches Vermischen des Vorpolymerisats mit dem Polymerisat-Additiv herstellt, ist sie in sie in vielen Fällen nicht vollständig transparent, was ein Hinweis darauf ist, daß die Mischung nicht vollständig homogen ist. Wenn man andererseits die Spinnlösung durch Herstellen des Vorkondensats in Gegenwart des Polymerisat-Additivs herstellt, erhält man eine homogene Lösung des mit dem Polymeri-

sat modifizierten) Vorkondensats, was wahrscheinlich eine Folge der Tatsache ist, daß das Melamin in der Formaldehyd enthaltenden Polymerisatlösung dispergiert ist und das Polymerisat und das Melamin vor der Reaktion in gelöstem Zustand vorliegen. Daß die sich ergebende Mischung homogen ist, wird durch die Tatsache verdeutlicht, daß die Lösung während der Reaktion vollständig transparent wird. Der Grund, warum man in diesem Fall eine homogene Lösung erhält, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Es wird jedoch angenommen, daß die als Reaktionsprodukt anfallende Lösung eine Mischung aus 1) dem (mit dem Polymerisat-Additiv) modifizierten Vorkondensat, 2) dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt und 3) dem Polymerisat-Additiv ist und daß diese Bestandteile durch die Einwirkung des mit dem Polymerisat-Additiv modifizierten Vorkondensats homogen vermischt werden, trotz der Tatsache, daß das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt mit dem Polymerisat-Additiv nicht ausreichend verträglich ist. Ungeachtet des Mechanismus, erhält man eine homogenere Spinnlösung, wenn man das Vorkondensat in Gegenwart des Polymerisat-Additivs bildet.

Die bevorzugte Spinnlösung mit der besten Verspinnbarkeit ist eine Spinnlösung, die Polyvinylalkohol, das Vorkondensat und entweder Borsäure oder ein Borat enthält. Diese Spinnlösung kann unter Anwendung irgendeines Verfahrens hergestellt werden und kann entweder eine Mischung des Vorkondensats mit Polyvinylalkohol und Borsäure oder einem Borat oder ein mit Polyvinylalkohol modifiziertes Vorkondensat, das Borsäure oder ein Borat enthält, enthalten, wobei die letztere Ausführungsform bevorzugt ist. Das letztere Material stellt man z. B. dadurch her, daß man das Melamin mit dem Aldehyd in Lösung in Gegenwart von Polyvinylalkohol und in Gegenwart von Borsäure oder dem Borat umsetzt.

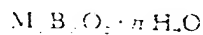
Im ersteren Fall, bei der Anwendung der Mischung des Polyvinylalkohols mit dem Vorkondensat, sind zur Herstellung der Spinnlösungen verschiedene Verfahrensmöglichkeiten möglich. So kann man Borsäure oder das Borat zu einer wäßrigen, das Vorkondensat und den Polyvinylalkohol enthaltenden Lösung zusetzen. Alternativ kann man die Borsäure oder das Borat entweder zu einer wäßrigen Lösung des Vorkondensats oder zu einer wäßrigen Lösung des Polyvinylalkohols oder zu beiden Lösungen zugeben, worauf man die erhaltenen Lösungen vermischt. Ein weiteres Verfahren besteht darin, eine wäßrige Polyvinylalkohollösung mit einer wäßrigen Lösung zu vermischen, in der Borsäure oder ein Borat und das Vorkondensat enthalten sind, wobei man die letztere Lösung dadurch herstellt, daß man das Melamin mit dem Aldehyd in einer wäßrigen Lösung von Borsäure oder einem Borat umsetzt.

Mit einem mit Polyvinylalkohol modifizierten Vorkondensat erzielt man eine bessere Verspinnbarkeit als mit einer physikalischen Mischung der beiden Bestandteile. Der in dieser Art von Spinnlösung als Additiv verwendete Polyvinylalkohol besitzt vorzugsweise einen Polymerisationsgrad von 500 bis 1200 und einen Verseifungsgrad von 75 bis 100 m. Die Polyvinylalkoholmenge in der Mischung, die mit dem mit Polyvinylalkohol modifizierten Vorkondensat liegt vorzugsweise in einem Bereich von 40 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Vorkondensats und Polyvinylalkohols.

Die Borsäure ( $H_3BO_3$ ) 4 ist vorzugsweise

Menge von 0,2 bis 20 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Polyvinylalkohols, zu der Spinnlösung zugesetzt, während man das Borat vorzugsweise in Mengen von 0,02 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Polyvinylalkohols, einsetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Borate können durch die folgende allgemeine Formel



dargestellt werden, in der M ein Alkalimetallatom, ein Erdalkalimetallatom oder das Ammoniumion, B Bor, O Sauerstoff, x, y und z eine positive ganze Zahl und n 0 oder eine ganze Zahl bedeuten. Ein typisches Borat, das erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, ist Borax (d. h.  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ ).

Die bevorzugteste, das Vorkondensat, den Polyvinylalkohol und die Borsäure oder ein Borat enthaltende Spinnlösung kann erfindungsgemäß durch Extrudieren oder Strangpressen durch eine Düse in eine Atmosphäre mit hoher Temperatur mit Spinngeschwindigkeiten von bis zu 500 m pro Minute versponnen werden. Diese Spinnlösungen besitzen ferner eine ausgezeichnete Stabilität und eine gute Beständigkeit gegen die Gelbildung oder starke Viskositätsänderungen. Eine typische Lösung dieser Art bildet weder ein Gel, noch unterliegt sie starken Viskositätsänderungen, wenn sie bei 30°C während Zeitdauern von mehr als 10 Stunden gealtert wird. Insbesondere ist die Spinnlösung, wenn sie mit Borax versetzt wurde, selbst nach 80 Stunden (z. B. bei 30 bis 70°C) stabil. Demzufolge können derartige Spinnlösungen, die Borsäure enthalten, bei Temperaturen von 30 bis 50°C gelagert oder gealtert werden, während Borax enthaltende Lösungen bei Temperaturen von 30 bis 70°C aufbewahrt werden können und stabil bleiben.

Mit Ausnahme der Borax enthaltenden Spinnlösungen, sollten die erfindungsgemäßen Spinnlösungen vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb 40°C gealtert oder gelagert werden. Dies beruht darauf, daß das Vorkondensat bei Temperaturen oberhalb 40°C weiterreagieren und sein Molekulargewicht durch Vernetzung auf Grund der Bildung von Methylenbindungen steigern kann. Wenn dies eintritt, neigt die Spinnlösung zur Gelbildung, wodurch die Verspinnbarkeit vermindert wird. Daher sollte ganz allgemein die Spinnlösung vor dem Verspinnen nicht auf eine Temperatur erhitzt werden, die eine weitere Kondensation des Vorkondensats unter Bildung von Verbindungen mit höherem Molekulargewicht zur Folge haben könnte. Weiterhin ist es bevorzugt, die Spinnlösung nach deren Herstellung bei Temperaturen unterhalb 40°C zu lagern, bis eine Viskosität von 40 bis 3600 Poise, vorzugsweise 200 bis 2500 Poise, noch bevorzugter 800 bis 1500 Poise (bei 35°C mit einem Rotationsviskosimeter Typ B gemessen) erreicht ist, wenn die Viskosität nicht unmittelbar nach der Herstellung des Produktes innerhalb dieser Bereiche liegt. Diese Vorsichtsmaßnahme ist jedoch nur für die bevorzugte Ausführungsform von Bedeutung.

Weiterhin besitzt die erfindungsgemäße Spinnlösung vorzugsweise einen pH-Wert von 5 bis 9, so daß der pH-Wert der Spinnlösung erforderlichenfalls auf diesen Bereich eingereguliert werden sollte. Bei pH-Werten unterhalb 5 oder oberhalb 9 zeigt die erfindungsgemäße Spinnlösung eine Neigung zur Gelbildung und eine schlechtere Verspinnbarkeit. Ob-

wohl diese unerwünschten Effekte bei pH-Werten auftreten können, die außerhalb dieses Bereiches liegen, ist es nicht absolut erforderlich, daß die Spinnlösung einen pH-Wert innerhalb dieses Bereiches aufweist, obwohl dies bevorzugt ist.

Weiterhin kann die Spinnlösung nach der Herstellung üblichen Behandlungen unterworfen werden, die normalerweise beim Spinnen herkömmlicher synthetischer Fasern angewandt werden. Zum Beispiel kann die Spinnlösung filtriert und entschäumt werden etc. Dem Fachmann sind diese herkömmlichen Maßnahmen und deren Durchführung bekannt.

Der nächste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens nach der Herstellung der Spinnlösung und erforderlichenfalls deren Alterung ist natürlich das Verspinnen der Lösung zu Fasern. Bislang wurden Fasern entweder durch Schmelzspinnverfahren, Naßspinnverfahren oder Trockenspinnverfahren hergestellt. Bei dem ersten Verfahren, dem Schmelzspinnverfahren, wird ein geschmolzenes Polymerisat zu Fasern extrudiert, die dann durch Kühlen verfestigt werden. Bei dem Naßspinnverfahren werden Lösungen von Polymerisaten oder Polymerisatderivaten durch Verspinnen in Fällbad ausgefällt oder regeneriert, wobei sich die Fasern bilden. Schließlich wird bei dem Trockenspinnverfahren eine Polymerisatlösung extrudiert oder versponnen, worauf das Lösungsmittel verdampft wird, um die Fasern zu trocknen und das Polymerisat zu verfestigen.

Verfahren zur Herstellung von Fasern aus Phenolharzen (die natürlich hitzehärtbar sind) sind in den veröffentlichten japanischen Patentanmeldungen Nr. 15727/1966 und 6596/1972 sowie in dem »Textile Research Journal«, Band 28, S. 473, beschrieben. Bei diesen Verfahren wird jedoch ein herkömmliches Schmelzspinnverfahren angewandt, da der Novolak (ein Vorläufer der Phenolharze) wärmeschmelzbar ist, und wobei nach der Bildung der Fasern eine Härungsreaktion durchgeführt wird. Obwohl Phenolharzfasern durch Trockenspinnverfahren oder Naßspinnverfahren hergestellt werden können, wird die Härtung stets nach der Bildung der Fasern bewirkt. In den genannten Literaturstellen ist angegeben, daß das Schmelzspinnverfahren und die Härtung gleichzeitig durchgeführt werden können, was jedoch beim Schmelzen des Harzes wegen der oberhalb des Schmelzpunkts des Harzes liegenden Temperaturen eine Härtung der Harzschmelze zur Folge hat, wodurch das weitere Verspinnen nach kurzer Zeit unmöglich wird.

Obwohl das erfindungsgemäß eingesetzte Vorkondensat ebenfalls bei Temperaturen oberhalb 150°C in geschmolzenem Zustand vorliegt, tritt die Aushärtung des Vorkondensats zu dem unschmelzbaren vernetzten Produkt bei derartigen Temperaturen ebenfalls schnell ein, wodurch das Polymerisat innerhalb kurzer Zeit aushärtet oder geliert. Demzufolge ist es nicht einfach, die erfindungsgemäßen Fasern durch ein Schmelzspinnverfahren herzustellen, obwohl es bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen möglich ist.

Es hat sich daher gezeigt, daß Melamin-Aldehyd-Fasern aus derartigen Vorkondensaten nicht durch bekannte Spinnverfahren hergestellt werden können was der Hauptgrund dafür ist, daß die erfindungsgemäßen Fasern bislang nicht bekanntgeworden sind. Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines geeigneten Spinnverfahrens zu

Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern, gemäß dem das Trocknen Verspinnen der Spinnlösung gleichzeitig mit dem Härten der Vorkondensate erfolgt. Das erfindungsgemäße Spinnverfahren ist ein Verfahren, das als »Trocken-Reaktions-Spinnverfahren« bezeichnet werden kann und ähnlich dem in der US-PS 23 76 511 beschriebenen Verfahren abläuft. Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren analog zu herkömmlichen Trockenspinnverfahren verläuft, da die das Vorkondensat enthaltende Spinnlösung in eine bei hoher Temperatur gehaltene Atmosphäre extrudiert wird (um das Lösungsmittel zu entfernen), wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht nur die Lösungsmittellösung unter Ausbildung der Fasern getrocknet, sondern auch gleichzeitig eine Härtingsreaktion durchgeführt, durch die das Vorkondensat mit niedrigem Molekulargewicht (durch weitere Kondensationsreaktionen) zu einem vernetzten polymerisierten Melamin-Aldehyd-Harz in Form von Fasern gehärtet wird. Die Härtingsreaktion wandelt im wesentlichen das schmelzbare und lösliche Vorkondensat mit niedrigem Molekulargewicht in ein unschmelzbares und unlösliches Polymerisat mit höherem Molekulargewicht um, das eine dreidimensional vernetzte Struktur aufweist, die im wesentlichen eine Folge der Vernetzung auf Grund einer Bildung von Methylenbindungen ist.

Wenn die erfindungsgemäß eingesetzte Spinnlösung lediglich durch Verdampfen von Wasser zu Fasern getrocknet wird (wie es bei einem herkömmlichen Trockenspinnverfahren der Fall ist), erhält man als Produkt einen faserigen Feststoff aus einem Melaminharz mit niedrigem Molekulargewicht, der eine geringe Festigkeit und eine schlechte Biegsamkeit besitzt, so daß das Aufwickeln der Fasern sehr schwierig oder unmöglich wird. Daher ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern durch ein Trockenspinnverfahren nicht bevorzugt.

Das Vorkondensat wird durch die Härtingsreaktion in ein Polymerisat mit hohem Molekulargewicht überführt und in eine farblose, transparente, flammfeste und unschmelzbare Melamin-Aldehyd-Harzfasern umgewandelt. Ähnliche Melamin-Aldehyd-Vorkondensate sind bereits bekannt und insbesondere als Formmassen, Klebstoffe und Lacke verwendet worden und haben sich auch als Appreturen für Fasern oder Papier als geeignet erwiesen. Wegen der Schwierigkeit, ein Spinnverfahren bereitzustellen, wurden jedoch bisher keine Fasern hergestellt, die überwiegend aus derartigen Melaminharzen bestehen. Dieses Problem ist nunmehr erfindungsgemäß durch das genannte Verfahren gelöst worden.

Wenn man Melamin und den Aldehyd in Gegenwart eines alkalischen Katalysators oder ohne Katalysator umsetzt, erhält man als Reaktionsprodukt ein N-Alkylolmelamin mit niedrigem Molekulargewicht (d. h. das Vorkondensat). Wenn man bei der Reaktion einen sauren Katalysator verwendet, bildet sich das gleiche N-Alkylolmelamin, das jedoch schnell Alkylverbindungen zwischen benachbarten Molekülen ausbildet. Das zunächst gebildete Vorkondensat verfestigt sich beim Erhitzen durch eine Kondensationsreaktion zu einem unlöslichen und unschmelzbaren, dreidimensional vernetzten Polymerisat, das erfindungsgemäß als Melamin-Aldehyd-Harz bezeichnet wird und aus dem die Fasern hergestellt sind. Dies ist die »Härtings«-Reaktion, auf die oben Bezug genommen wurde und die zur Herstellung der

erfindungsgemäßen Fasern angewandt wird. Im wesentlichen wird das Melamin-Aldehyd-Vorkondensat zu Filamenten versponnen und anschließend zu den erfindungsgemäßen Fasern ausgehärtet. Die Härtingsreaktion erfolgt bei einer Temperatur von 170 bis 320° C in Abhängigkeit von verschiedenen, weiter unten angegebenen Faktoren. Entsprechend der Spinnatemperatur kann das anschließende Härten erforderlich oder nicht notwendig sein. Mit anderen Worten, erfolgt die Härtingsreaktion gleichzeitig mit dem Verspinnen, wenn die Spinnatemperatur hoch genug liegt. Ganz allgemein gesagt, sind die einzigen, für die Härtung des Vorkondensats, erforderlichen Bedingungen diejenigen, daß das Material während einer notwendigen oder ausreichenden Zeit auf eine Temperatur erhitzt wird, die zur Umwandlung des löslichen und schmelzbaren Melamin-Aldehyd-Vorkondensats in das unlösliche und unschmelzbare dreidimensional vernetzte Melamin-Aldehyd-Polymerisat genügt. Je nach dem bei der Reaktion verwendeten besonderen Melaminen und Aldehyden und in Abhängigkeit von dem Vorhandensein anderer kondensierbarer Materialien und anderer Polymerisate variieren die Temperatur und die Härtingszeit entsprechend. Der Fachmann kann jedoch mit minimalem Aufwand die notwendigen Bedingungen zur Erreichung der genannten Umwandlung ermitteln.

Insbesondere kann eine ausreichende Härtung durch das folgende Verfahren bestimmt werden. Da das die erfindungsgemäßen Fasern ausmachende gehärtete Melamin-Aldehyd-Harz kein lineares Polymerisat ist, ist es unmöglich, sein Molekulargewicht zu bestimmen. Das Ausmaß, in dem ein dreidimensional vernetztes, unschmelzbares und unlösliches Polymerisat gebildet wird, kann jedoch durch den Grad der während der Härtingsreaktion erfolgten Vernetzung ausgedrückt werden, der durch das Quellvermögen des Polymerisats bestimmt wird. Insbesondere besitzt ein Polymerisat mit geringem Quellvermögen eine stark dreidimensional vernetzte Struktur, während ein Polymerisat mit einem hohen Quellvermögen (gegenüber einem geeigneten Lösungsmittel) keine übermäßige Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks aufweist und erfindungsgemäß als ungenügend gehärtet bezeichnet werden kann. Das Quellvermögen wird als das Verhältnis  $W/W_0$  definiert, wobei  $W$  das Gewicht der Fasern nach dem Eintauchen der trockenen Fasern während einer bestimmten Zeitdauer in ein Lösungsmittel und  $W_0$  das Gewicht der gleichen, jedoch absolut trockenen Faser bedeuten. Das Quellvermögen nimmt mit zunehmender Vernetzungsreaktion ab, wobei der minimale Wert 1 beträgt. Ein nicht vernetztes Polymerisat besitzt ein unbegrenztes Quellvermögen, da sich das Polymerisat in dem Lösungsmittel löst.

Die ausreichend gehärteten, erfindungsgemäß eingesetzten Harze besitzen ein Quellvermögen der Fasern in Wasser von weniger als 2,0, vorzugsweise weniger als 1,5. Wasser stellt ein Lösungsmittel für das Melamin-Aldehyd-Vorkondensat dar. Das im Rahmen der Erfindung angewandte Verfahren zur Bestimmung dieses Quellvermögens verläuft wie folgt. Man taucht eine trockene Faser mit dem Gewicht  $W_0$ , während 16 Stunden in Wasser mit einer Temperatur von 20° C und entwässert sie dann während 5 Minuten in einer bei 3000 UpM betriebenen Zentrifuge bei einer Zentrifugenbeschleunigung von 1000 g. Das sich dann ergebende Gewicht der Fa-

set wird mit  $W$  bezeichnet, während das Verhältnis von  $W/W_0$  für das Quellvermögen steht, das erfindungsgemäß kleiner als 2,0, vorzugsweise kleiner als 1,5 sein muß. Wenn das Quellvermögen einen Wert von mehr als 2,0 erreicht, ist die Faser ungenügend ausgehärtet, was zur Folge hat, daß ihre Zugfestigkeit und Biegsamkeit zu schlecht sind, um eine Faser mit den gewünschten Eigenschaften zu ergeben.

Demzufolge bestehen die erfindungsgemäßen Fasern vollständig oder überwiegend (d. h. zu mindestens 60 Gewichts-%) aus einem Melamin-Aldehyd-Harz mit einem Quellvermögen in Wasser von weniger als 2,0. Die Fasern können vorzugsweise aus einem der folgenden Materialien oder Mischungen davon bestehen:

- 1) zu mindestens 100 % aus einem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt;
- 2) zu mindestens 60 Gewichts-% (bezogen auf das Gewicht der Faser) aus einem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt, das mit einer damit kondensierbaren Verbindung kondensiert ist, die die Flammfestigkeitseigenschaften und die guten Fasereigenschaften der erfindungsgemäßen Fasern nicht beeinträchtigt. Beispiele für Verbindungen dieser Art sind Aldehyde (wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd oder 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd), substituierte Guanamine (z. B. Benzoguanamin, Acetoguanamin usw.) und andere Verbindungen, wie Phenol, Kresol, Harnstoff, Methylamin und Äthylendiamin;
- 3) dem Kondensationsprodukt oder einer physikalischen Mischung von mindestens 60 Gewichts-% (bezogen auf das Gewicht des Kondensationsprodukts oder der Mischung) des Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukts mit anderen faserbildenden natürlichen oder synthetischen Polymerisaten. Diese »anderen Polymerisate« sind hitzhärtbare und thermoplastische Polymerisate, wobei wasserlösliche, thermoplastische Polymerisate bevorzugt sind. Polyvinylalkohol ist das bevorzugte Material und wird in Mengen von 5 bis 40 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Faser, verwendet. Beispiele für geeignete faserbildende, hitzhärtbare Harze sind synthetische Polymerisate, wie Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze und Epoxyharze. Beispiele für geeignete faserbildende, thermoplastische Harze sind wasserlösliche Polymerisate, z. B. Cellulose-derivate und Polyvinylalkohol sowie in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymerisate, z. B. Polyvinylformal, Polyvinylbutylal, Polyamid, Polyvinylchlorid, Polyäthylenterephthalat und Polyacrylnitril.

Die bevorzugten wasserlöslichen, thermoplastischen Polymerisate sind irgendwelche Polymerisate dieser Art, die Fasern bilden und mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt verträglich sind. Beispiele hierfür sind Cellulose-derivate (z. B. Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Äthylcellulose usw.), Polyacrylsäure, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol (der am bevorzugtesten ist), Polyvinylpyrrolidon, Polyäthylendioxyd usw.

Das erfindungsgemäße Fasermaterial kann, wenn es aus dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt, das mit den obigen und unter 2) genannten Verbin-

dungen oder den unter 3) genannten faserbildenden Polymerisaten kondensiert ist, z. B. dadurch hergestellt werden, daß man das Melamin und den Aldehyd in Gegenwart der entsprechenden Verbindung oder des faserbildenden Polymerisats umsetzt.

Wenn das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt einfach physikalisch mit dem faserbildenden Polymerisat oder Mischungen davon vermischt wird, kann dazu irgendeine geeignete Technik angewandt werden. Zum Beispiel kann man die Produkte getrennt in einem Lösungsmittel lösen und die erhaltenen Lösungen vermischen.

Wie oben bereits angegeben, beträgt die minimale, in den erfindungsgemäßen Fasern enthaltene Menge an Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt 60 Gewichts-%, vorzugsweise mindestens 70 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Fasern. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß die Fasern mindestens eine gewisse Menge anderer faserbildender Polymerisate enthalten, um den Fasern bessere Eigenschaften zu verleihen. Die bevorzugtesten faserbildenden Polymerisate sind die oben beschriebenen wasserlöslichen, thermoplastischen Polymerisate, wobei diese Polymerisate vorzugsweise in minimalen Mengen von 0,02 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Fasern, in den Fasern enthalten sind, wobei die maximale Menge 40 Gewichts-%, bevorzugter 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Fasern, beträgt. Einer der Gründe zur Einarbeitung derartiger wasserlöslicher, thermoplastischer Polymerisate in die erfindungsgemäßen Fasern (ob es nun durch einfaches Vermischen mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt oder durch Einkondensation in dieses Material erfolgt), ist der, die Biegsamkeit und die mechanischen Eigenschaften, wie die Festigkeit und die Dehnung, der erhaltenen Fasern zu verbessern. Melamin-Aldehyd-Harzfasern, die diese wasserlöslichen, faserbildenden, thermoplastischen Polymerisate (von denen Polyvinylalkohol bevorzugt ist) (im Fall einer physikalischen Mischung) enthalten oder (im Fall der Umsetzung des Polymerisats mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt) einkondensiert enthalten, besitzen eine verbesserte Biegsamkeit und bessere mechanische Eigenschaften, die im wesentlichen denen herkömmlicher synthetischer Fasern äquivalent sind.

Die erfindungsgemäßen Fasern können aus den erwähnten Melamin-Aldehyd-Vorkondensaten wie folgt hergestellt werden. Im wesentlichen besteht das Verfahren, wie bereits erwähnt, darin, aus dem Vorkondensat eine Spinnlösung herzustellen, die Spinnlösung in Faserform zu überführen und anschließend oder gleichzeitig das Vorkondensat zu den vernetzten, thermisch unschmelzbaren und unlöslichen Polymerisaten auszuhärten, aus denen die erfindungsgemäßen Fasern bestehen.

Die Spinnlösung kann in irgendeiner Weise hergestellt werden, wobei das dabei angewandte Verfahren nicht kritisch ist. Somit kann z. B., wenn das Vorkondensat vollständig aus einem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt besteht, die Spinnlösung dadurch hergestellt werden, daß man ein Melamin und einen Aldehyd in einem Lösungsmittel, wie Wasser, löst und umsetzt. Die erhaltene Lösung kann, so, wie sie ist, als Spinnlösung verwendet werden, wobei erforderlichenfalls entsprechende Konzentrationsanpassungen erfolgen. Alternativ kann man das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt dadurch als

Pulver gewinnen, daß man die als Reaktionsprodukt anfallende Lösung aufkonzentriert, abkühlt, mit einem Ausfällungsmittel versetzt und zur Gewinnung des Pulvers trocknet. Das Pulver kann dann in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Wasser, gelöst werden, wodurch man die Spinnlösung erhält. Alternativ kann man im Handel erhältliche, in Pulverform oder in Form von wäßrigen Lösungen vorliegende Melamin-Aldehyd-Vorkondensate einsetzen.

Wenn das Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt mit einer anderen einkondensierbaren Verbindung oder mit den anderen faserbildenden Polymerisaten kondensiert wird, kann diese Verbindung oder das Harz während der Reaktion des Melamins mit dem Aldehyd vorhanden sein. Die als Reaktionsprodukt anfallende Lösung kann erfindungsgemäß unmittelbar als Spinnlösung eingesetzt werden, wobei man erforderlichenfalls etwaige Konzentrationsanpassungen durchführt, oder man kann das Reaktionsprodukt in Form eines Pulvers isolieren und anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Wasser, lösen, um dadurch die erfindungsgemäß verwendete Spinnlösung zu bereiten.

Gleichgültig, wie man die erfindungsgemäß verwendete Spinnlösung herstellt, ist es bevorzugt, daß die Spinnlösung eine Vorkondensat-Konzentration von 20 bis 85 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Spinnlösung, aufweist. Der Ausdruck »Vorkondensat« steht für ein Kondensationsprodukt, das vollständig aus einem Melamin und einem Aldehyd aufgebaut ist, das Kondensationsprodukt des Melamin-Aldehyd-Kondensationsproduktes mit den damit kondensierbaren Verbindungen, die Mischung der faserbildenden Polymerisate mit dem Melamin-Aldehyd-Kondensationsprodukt und das Kondensationsprodukt des Melamin-Aldehyd-Kondensationsproduktes mit dem faserbildenden Polymerisaten.

Die Spinnlösung muß verspinbar und stabil sein und besitzt aus diesem Grunde vorzugsweise eine Konzentration von 20 bis 85%.

Wenn die das Vorkondensat enthaltende Spinnlösung einfach durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet wird, bildet sich eine Faser aus einem Melaminharz mit niedrigem Molekulargewicht, so daß die erhaltene Faser in Wasser löslich ist und ein unbegrenztes Quellvermögen besitzt. Wenn andererseits das Lösungsmittel unter Anwendung des erfindungsgemäßen Trocken-Reaktions-Spinnverfahrens verdampft und gleichzeitig die Härtingsreaktion durchgeführt wird, erhält man Fasern, die in Wasser unlöslich sind und ein Quellvermögen in Wasser von weniger als 2,0 besitzen. Weiterhin nimmt in dem Maße, in dem die Härtingsreaktion während des Verspinnens abläuft, das Quellvermögen in Wasser in Richtung auf den minimalen Wert von 1,0 ab. Erfindungsgemäß ist es jedoch lediglich notwendig, die Härtingsreaktion so weit durchzuführen, daß das Quellvermögen der Faser weniger als 2,0, vorzugsweise weniger als 1,5 beträgt, da bei oberhalb dieses Bereiches liegenden Werten die Fasern nicht leicht aufgewickelt werden können, da sie ungenügend ausgehärtet sind und eine geringe Zugfestigkeit und eine schlechte Biegsamkeit besitzen.

Eine Ausnahme ist die Ausführungsform, gemäß der die Spinnlösungen Polyvinylalkohol und/oder Borsäure oder ein Borat enthalten. Diese Fasern können ein Quellvermögen in Wasser von 2,0 bis 3,0 aufweisen und dennoch ohne die genannten Schwierigkeiten

aufgewickelt werden. Dies ist eine Folge der Anwesenheit des Polyvinylalkohols in den Fasern, trotz der Tatsache, daß die Härtung ungenügend ist und zu einem Quellvermögen in Wasser von 2,0 bis 3,0 führt. Vorzugsweise und erwünschterweise werden die Fasern durch Erhitzen weiter ausgehärtet (was durch Behandeln der Fasern mit geheizten Walzen oder einer Atmosphäre mit hoher Temperatur erfolgt), so daß man Fasern mit einem Quellvermögen in Wasser von weniger als 2,0 erhält. Die Temperatur und die Zeitdauer, die für diese zusätzliche Wärmebehandlung erforderlich sind, hängen von dem Quellvermögen des Ausgangsmaterials in Wasser und dem angestrebten Quellvermögen in Wasser ab. Der Fachmann kann jedoch unschwer die Temperatur und die Zeiten auswählen, die zur Erzielung eines Quellvermögens in Wasser von weniger als 2,0 notwendig sind.

Das erfindungsgemäße Trocken-Reaktions-Spinnverfahren wird wie folgt durchgeführt: Die Spinnlösung wird durch eine Düse in eine bei hoher Temperatur gehaltene Atmosphäre (Luft oder eine inerte Atmosphäre, wie Stickstoff) eingepreßt, worauf die in dieser Weise gebildeten Fasern auf eine Haspel oder eine Spule aufgewickelt werden. Die Spinnengeschwindigkeit kann sich von minimalen Werten von etwa 10 bis 20 m pro Minute (wenn die Fasern vollständig aus dem Melamin-Aldehyd-Harz bestehen) bis zu Geschwindigkeiten im Bereich von etwa 500 m pro Minute (wenn die Fasern eine gewisse Menge Polyvinylalkohol enthalten) erstrecken. Der Durchmesser der Düsenlöcher kann etwa 0,05 bis 1,0 mm, vorzugsweise 0,10 bis 0,30 mm betragen. Die Temperatur der Atmosphäre, in die die Spinnlösung gepreßt oder extrudiert wird, kann 170 bis 320° C betragen. Eine Temperatur oberhalb etwa 170° C ist erforderlich, da die Entfernung des in der Spinnlösung enthaltenen Lösungsmittels und die Härtingsreaktion innerhalb kurzer Zeit durchgeführt werden müssen, damit man gehärtete Fasern erhält, wobei der Tatsache Rechnung getragen wird, daß bei Formverfahren unter Verwendung von Melaminharzen üblicherweise Härtingstemperaturen von 135 bis 170° C angewandt werden. Eine Temperatur oberhalb 320° C ist unerwünscht, da das Melaminharz und die anderen gegebenenfalls vorhandenen Polymerisate bei derart hohen Temperaturen geschädigt werden können.

Die tatsächlich angewählte Temperatur hängt von vielen Faktoren ab, wie der Spinnengeschwindigkeit, dem die Fasern bildenden Harz (d. h., ob das Harz nur ein Melamin-Aldehyd-Harz ist oder zusätzlich ein wasserlösliches, thermoplastisches Polymerisat, wie Polyvinylalkohol, enthält), dem angestrebten Quellvermögen in Wasser etc. Für die Fasern, die ausschließlich aus dem Melamin-Aldehyd-Harz bestehen, ist bei Spinnengeschwindigkeiten von 10 bis 20 m pro Minute eine Temperatur im Bereich von 170 bis 280° C bevorzugt. In ähnlicher Weise kann sich die Temperatur, die bei Fasern angewandt wird, die zusätzlich zu dem Melamin-Aldehyd-Harz andere Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, enthalten, bei Spinnengeschwindigkeiten, die bis zu 500 m pro Minute betragen, von 190 bis 320° C erstrecken.

Es ist nicht erforderlich, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern in der Hitze zu recken oder zu verstrecken. Jedoch können die Fasern, die 5 bis 40 Gewichts-% eines wasserlöslichen, thermoplastischen, faserbildenden Polymeri-

satz, wie Polyvinylalkohol, enthalten und ein Quellvermögen in Wasser im Bereich von 1,5 bis 3,0 aufweisen, gewünschtenfalls in der Hitze bei Temperaturen oberhalb 100 °C, vorzugsweise bei 100 bis 200 °C verstreckt werden. Das Recken oder Verstrecken kann dadurch erfolgen, daß man die Fasern unter Spannung mit einer heißen Walze oder Platte, die auf die genannte Temperatur erhitzt ist, in Berührung bringt oder die Fasern unter Spannung durch eine erhitzte Atmosphäre führt, um die Fasern um mindestens 10% ihrer Länge zu recken, d. h. ein Reckverhältnis von minimal 1,1 zu erzielen. Die in der Wärme gereckte Faser wird dann auf die Spule oder die Haspel aufgewickelt. Bei einer Temperatur unterhalb 100 °C ist es schwierig, die Faser um mehr als 10% ihrer Länge zu verstrecken, so daß diese Temperatur mindestens 100 °C betragen muß, da ein Recken um diesen Prozentsatz bevorzugt und um mindestens 40% noch bevorzugter ist. Weiterhin kann bei einem Recken um weniger als 10% eine wesentliche Zunahme der Festigkeit der erhaltenen Faser nicht erreicht werden, und da diese Festigkeitsverbesserung der Hauptzweck des Reckens in der Wärme ist, sollte die Faser um mindestens 10% verstreckt werden. Anschließend wird die Faser zur Erzielung des gewünschten Quellvermögens in Wasser gehärtet. Wenn das Quellvermögen in Wasser unterhalb 1,5 liegt, ist es mit keiner der erfindungsgemäßen Fasern möglich, ein Recken in der Wärme um mindestens 10% zu erreichen. Dies beruht zweifelslos darauf, daß sich in den gehärteten Harzfaseren ein ebenfalls minimal vernetztes Netzwerk ausgebildet hat, das wärmostabil ist, so daß diese Fasern nicht leicht durch Erhitzen gereckt werden können, was bei herkömmlichen linearen Polymerisatfasern der Fall ist, die ohne weiteres in der Hitze verstreckt werden können. Andererseits können die erfindungsgemäßen Fasern, die ungenügend ausgehärtet sind und die ein Quellvermögen in Wasser von mehr als 3,0 aufweisen, wegen ihrer mangelnden Dehnbarkeit bei Temperaturen unterhalb 100 °C nicht gereckt werden. Weiterhin können derartige Fasern (deren Quellvermögen in Wasser oberhalb 3,0 liegt) auch bei Temperaturen oberhalb 150 °C nicht verstreckt werden, da sie dazu neigen, zu schmelzen und ihre Faserform zu verlieren, so daß die Fasern bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C gereckt werden können, wobei die gereckten Fasern jedoch keine Zunahme der Zähigkeit zeigen.

Man können die erfindungsgemäßen Fasern, insbesondere diejenigen, die das wasserlösliche, thermoplastische, faserbildende Polymerisat (wie 5 bis 40% Polyvinylalkohol) enthalten und die ein Quellvermögen in Wasser von 1,5 bis 3,0 besitzen, bei Temperaturen unterhalb 100 °C mit einem Reckverhältnis von bis zu 10% verstreckt werden. Tatsächlich kann eine derartige Faser um bis zu etwa 200% (d. h. ein Reckverhältnis von 3) verstreckt werden. Nachdem die Fasern dann ausreichend gehärtet worden sind, kann das Quellvermögen in Wasser auf unter 1,5 gesenkt werden, indem man sie in Wasser eintränkt.

Die Viskosität der Fasern, die im allgemeinen mit einem Quellvermögen von 2,0, hängt von dem Quellvermögen, der Temperatur und der Konzentration des Polymerisats in der Menge der Faserlösung ab. Die Viskosität nimmt mit der Menge der Faserlösung ab und mit der Temperatur zu. Zu einem Quellvermögen von 2,0 und einer Faserkonzentration von 1% beträgt die Viskosität 100 cP.

und ist um 0,1 bis 1,5 g/Denier größer als die der ungereckten Fasern.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern besitzen folgende Eigenschaften. Zunächst besitzen diese erfindungsgemäßen Fasern eine ausgezeichnete Flammfestigkeit, so daß, selbst wenn sie mit einer Flamme in Berührung gebracht werden, sie nicht zu brennen beginnen, sondern nur geringfügig und langsam glimmen. Wird die Flamme entfernt, so hört das Glimmen fast augenblicklich auf. Zweitens werden während dieses Glimmens nur sehr geringe Rauchmengen entwickelt. Drittens sind die Fasern thermisch unschmelzbar und zeigen beim Erhitzen keine wesentliche Schrumpfung.

Weiterhin besitzen die erfindungsgemäßen Fasern die Eigenschaften, die für eine allgemeine Verwendung notwendig sind. Insbesondere ist es sehr leicht, diese Fasern zu verspinnen und zu weben, wobei man Produkte erhält, die einen guten Griff besitzen, da die Fasern eine Zähigkeit von 1,6 bis 5,0 g/Denier und eine ausreichende Biegsamkeit besitzen. Weiterhin zeigen sie eine ausgezeichnete Transparenz und einen guten Weißgrad sowie eine hervorragende Färbbarkeit. Insbesondere beträgt die Farbstoffabsorption praktisch 100%, wenn die Fasern bei einer Temperatur von 98 °C in eine saure Farblösung eingetaucht werden. Weiterhin besitzen die erfindungsgemäßen Fasern ausgezeichnete Färbbeeigenschaften, wobei die gefärbten Fasern eine hohe Lichtbeständigkeit und eine gute Lichtechtheit zeigen, wobei die letztere nach dem JIS-Verfahren L0343-71 in die vierte bis sechste Kategorie einzustufen ist. Die Fasern besitzen ferner bei 20 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 65% eine ausgezeichnete Hygrokopierbarkeit von 4 bis 11%, die derjenigen von Cellulosefasern deutlich ist. Zusätzlich zeigen die erfindungsgemäßen Fasern eine geringe thermische Leitfähigkeit und eine ausreichende Chemikalienbeständigkeit, mit Ausnahme gegen hochkonzentrierte Säuren bei hoher Temperatur. Schließlich werden die genannten Eigenschaften beim Waschen und beim Trockenreinigen nur geringfügig verschlechtert.

Die Stärke der erfindungsgemäßen Fasern hängt natürlich von den Dimensionen der verwendeten Spindüse ab, wobei die Düse üblicherweise Löcher mit einem Durchmesser von 0,05 bis 1,0 mm, vorzugsweise 0,10 bis 0,30 mm, aufweist. Im allgemeinen besitzen die erfindungsgemäßen Fasern einen Titer von 0,5 bis 1000 Denier, obwohl die Stärke der erfindungsgemäßen Fasern nicht kritisch ist und die verschiedenen Faserstärken von der beabsichtigten Verwendung abhängen.

Zusätzlich zu dem genannten Quellvermögen in Wasser, das, wie bereits angegeben, unter 2,0 liegt, beträgt die Doppelbrechung (die hierin mit  $n$  abgekürzt bezeichnet wird) weniger als 0,02. Im allgemeinen entspricht der  $n$ -Wert einer Polymerisatfaser dem Ausmaß der Orientierung des die Faser bildenden Polymerisats, und es kann ganz allgemein festgesetzt werden, daß mit zunehmendem Reckverhältnis (während der Herstellung der Faser) die  $n$ -Werte und die Zähigkeit der Faser zunehmen. Dies liegt dann, daß die Orientierung im allgemeinen um so größer ist, je höher das Reckverhältnis ist. Im Gegensatz zu diesen Tatsachen zeigen die erfindungsgemäßen Fasern, obwohl der  $n$ -Wert gering ist und unterhalb 0,02 liegt, eine Zähigkeit von 1,6 bis 5,0 g/Denier und eine ausreichende Biegsamkeit.

Weiterhin besitzen die erfindungsgemäßen Fasern ausgezeichnete Flammfestigkeitseigenschaften und sind thermisch unschmelzbar. Die erfindungsgemäßen Fasern sind insbesondere vorbestandenen Fasern mit Hinsicht auf die bessere Eigenschaft überlegen, was sich durch den Schrumpungsgrad der Faser bei hoher Temperatur verdeutlicht. Der Schrumpungsgrad ist der beobachtete Wert der Schrumpfung, ausgedrückt als Prozentsatz, bezogen auf die ursprüngliche Länge einer Faserprobe mit einer Länge von 20 cm, die während 10 Minuten mit einer Luftatmosphäre mit einer Temperatur von 300° C in Berührung gebracht wurde. Es wurde gefunden, daß, obwohl praktisch alle organischen synthetischen Fasern bei 300° C vollständig zersetzt (d. h. carbonisiert) werden oder eine Schrumpfung von mehr als 50% zeigen, die erfindungsgemäßen Melamin-Aldehyd-Harzfasern eine Schrumpfung von weniger als 10% zeigen, was auf ihre überlegene Unschmelzbarkeit hinweist. Im Gegensatz zu den meisten organischen synthetischen Fasern behalten die erfindungsgemäßen Fasern, abgesehen von ihrer überlegenen Unschmelzbarkeit, ihren ursprünglichen Faserzustand bei, wenn sie mit Feuer in Berührung gebracht werden (durch das sie nicht entflammt werden), und zersetzen sich nicht zu Kohlenstoff und bilden beim Erhitzen nur sehr geringe Rauchmengen, wobei sie ihre ursprüngliche Festigkeit überwiegend beibehalten. Auf Grund dieser überlegenen Eigenschaften stellen die erfindungsgemäßen Fasern, neben der Tatsache, daß sie als hervorragende flammfeste Fasern angewandt werden können, eine erhebliche Bereicherung der Technik dar.

Neben der Tatsache, daß die erfindungsgemäßen Fasern als flammfeste Fasern zur Herstellung flammfester Textilwaren verwendet werden können, können die erfindungsgemäßen Fasern ganz allgemein auch zu anderen Zwecken angewandt werden, da sie einen überlegenen Weißgrad und eine gute Färbbarkeit besitzen. Der Weißgrad der erfindungsgemäßen Fasern liegt oberhalb 0,7 und ist durch die folgende Formel von Judd definiert:  $W = 1 - JE_{SM}/JE_{BM}$ , in der  $JE_{SM}$  den Unterschied zwischen der Farbe der Faser und der Farbe des Standard-Weißgrades von Magnesiumoxyd,  $JE_{BM}$  den Farbunterschied zwischen der Faserprobe und einem schwarzen Körper (dessen spezifische Reflexion 0 beträgt) und  $W$  den Wert des Weißgrades bedeuten. Dieser Wert des Weißgrades ist im wesentlichen der gleiche wie derjenige von Fasern, die aus herkömmlichen linearen Polymerisaten hergestellt sind.

Obwohl die Flammfestigkeitseigenschaften der aus Phenolharzen hergestellten Fasern (die neben den erfindungsgemäßen Harzen ebenfalls hitzehärtbare Harze sind) gut sind, besitzen die Phenolharzpolymerisate eine charakteristische hellbraune Färbung. Zusätzlich ist die Färbbarkeit der Phenolharze äußerst schlecht, und die gefärbten Phenolharzfasern zeigen ein stumpfes Aussehen, was eine Folge der schlechten Färbbarkeit und der hellbraunen charakteristischen Färbung der Faser ist. Daher sind diese Fasern nicht annähernd so geeignet für die Praxis wie die erfindungsgemäßen Fasern, die neben ihren ausgezeichneten Flammfestigkeitseigenschaften eine hervorragende Zähigkeit, Biegsamkeit, Weichgrad und Färbbarkeit besitzen.

Die erfindungsgemäßen Fasern können zur Herstellung verschiedenartiger Produkte, wie Geweben,

Gewirken und natürlich Vliesen, verwendet werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Fasern als solche oder in Form von Mischungen mit anderen natürlichen oder synthetischen Fasern verwendet werden, was üblich ist und im Rahmen der Kenntnisse des Fachmanns liegt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken. Der in den Beispielen angegebene Ausdruck »Melamin« steht, wenn nichts anderes angegeben ist, für 2,4,6-Triamino-s-triazin.

#### Beispiel 1

Zu 973 g Formalin mit einer Formaldehydkonzentration von 37% (d. h. 12 Mol Formaldehyd) gibt man 189 g (1,5 Mol) Melamin und rührt die Mischung während 15 Minuten bei 35° C. Die Reaktionsmischung wird dann unter vermindertem Druck unter Rühren bei 60° C während 3 Stunden eingedickt, wobei man 920 g einer wäßrigen Lösung eines N-Methylolmelamin-Vorkondensats erhält. Der Hydroxymethylierungsgrad des N-Methylolmelamins beträgt 5,9. Die Konzentration dieses Produktes in der Lösung beläuft sich auf 49 Gewichts-%.

Die Lösung wird bei 25° C aufbewahrt, bis sich eine gute Verspinnbarkeit ergibt, was dann der Fall ist, wenn die bei 35° C mit einem Rotationsviskosimeter des Typs B bestimmte Viskosität einen Wert von 260 Poise erreicht hat. Zu diesem Zeitpunkt wird die Lösung durch eine Düse mit Löchern mit einem Durchmesser von 0,2 mm in eine bei 250° C gehaltene Stickstoffgas-Atmosphäre eingepreßt. Die versponnene Faser wird in dieser Weise gleichzeitig getrocknet und thermisch gehärtet und anschließend aufgewickelt, wobei man eine Faser mit einem Titer von 12 Denier und einem Quellvermögen in Wasser von 1,25 erhält.

Die in dieser Weise hergestellte Faser besteht ausschließlich aus Melamin-Formaldehyd-Harz und ist farblos und transparent. Die Reißfestigkeit und die Dehnung betragen 2,8 g/Denier bzw. 14%. Die Faser brennt, wenn sie mit einer Flamme in Berührung gebracht wird, nicht, sondern glimmt nur langsam und geringfügig. Das Glimmen hört unmittelbar nach der Entfernung der Flamme auf. Durch Erhitzen läßt sich die Faser nicht schmelzen. Zusätzlich zeigt die Faser eine äußerst geringe Schrumpfung (d. h. eine Schrumpfung von 3% beim Erhitzen in Luft auf 230° C). Die Färbbarkeit, die einer Farbstoffabsorption von 100% entspricht, wenn man einen sauren Farbstoff bei 98° C verwendet, ist ebenso wie die Färbung ausgezeichnet. Die nach der JIS-Vorschrift L0843-71 bestimmte Lichtechtheit der gefärbten Faser entspricht der fünften Kategorie. Die Hygroskopizität bei 20° C und einer relativen Feuchtigkeit von 65% beträgt 8,6%, was für Fasern genügt, die für Bekleidungsstücke verwendet werden sollen. Die Wasserbeständigkeit ist ausgezeichnet, da die Faser im wesentlichen nicht schrumpft, wenn sie in Wasser mit einer Temperatur von 120° C eingetaucht wird. Die Faser wird im wesentlichen nicht durch organische Chemikalien oder Alkalien oder sogar Säuren, mit Ausnahme konzentrierter heißer Säuren, angegriffen.

#### Beispiel 2

Man löst 600 g eines Melamin-Aldehyd-Vorkondensats mit einem Hydroxymethylierungsgrad von

3,0 in 400 g Dimethylformamid, wobei man 1000 g einer Lösung mit einem Vorkondensat-Konzentration von 60 Gewichts-% erhält. Die Lösung wird bei 30° C aufbewahrt, bis die Viskosität, bestimmt bei 35° C mit einem Rotationsviskosimeter vom Typ B, 1100 Poise erreicht, worauf die Lösung durch eine Düse mit Löchern mit einem Durchmesser von 0,25 mm in eine Stickstoffgas-Atmosphäre mit einer Temperatur von 280° C extrudiert wird, um das Trocken-Reaktions-Verspinnen zu bewirken. Man erhält eine Melamin-Aldehyd-Harzfasern mit einem Titer von 15 Denier und einem Quellvermögen in Wasser von 1,23, die mit einer Geschwindigkeit von 12 m pro Minute aufgewickelt wird. Die Flammfestigkeitseigenschaften sind die gleichen wie die der Faser des Beispiels 1, was auch für die Zähigkeit und die Färbbarkeit zutrifft. Die Schrumpfung der Faser in der Luft bei 230° C beträgt lediglich 3%.

### Beispiel 3

Man löst 0,2 g Polyäthylenoxyd mit einem Molekulargewicht von 2 600 000 in 140 g Wasser. Dann setzt man 259,8 g eines Melamin-Vorkondensats mit einem Hydroxymethylierungsgrad von 3,0 zu. Man rührt die Mischung während 2 Stunden bei 160° C, wobei man den pH-Wert zur Herstellung der Spinnlösung auf 7,0 einstellt. Die Menge des Polyäthylenoxyds in der Mischung beträgt 0,077 Gewichts-%. Die Lösung wird bei 30° C aufbewahrt, bis die mit einem Rotationsviskosimeter vom Typ B bestimmte Viskosität 760 Poise erreicht und eine ausgezeichnete Verspinnbarkeit erzielt wird. Die Lösung wird dann durch eine Düse mit vier Löchern mit einem Durchmesser von jeweils 0,25 mm in Luft mit einer Temperatur von 210° C gepreßt, um ein stabiles Trocken-Reaktions-Verspinnen mit einer Geschwindigkeit von 40 m pro Minute zu erreichen. Die in dieser Weise erhaltenen Fasern liegen in Form eines farblosen, transparenten Produktes mit einem Quellvermögen in Wasser von 1,23 und einem Titer von 9 Denier vor. Die Reißfestigkeit und Dehnung der Fasern betragen 2,3 g/Denier bzw. 11%. Die Faser

besitzt die gleichen ausgezeichneten Flammfestigkeitseigenschaften wie die des Beispiels 1. Die Schrumpfung der Faser bei 230° C in der Luft beträgt lediglich 2%. Die Faser ist ausgezeichnet färbbar. Insbesondere mit einem sauren Farbstoff läßt sich bei 98° C eine Farbstoffadsorption von 100% erreichen. Die nach der JIS-Vorschrift L 03-43-71 bestimmte Lichtechtheit der gefärbten Faser ist der sechsten Kategorie zuzurechnen. Die Hygroskopizität des Materials beträgt bei 20° C und 65% relativer Feuchtigkeit 6,2%, was im wesentlichen dem Wert von Baumwolle entspricht. Die Faser zeichnet sich durch eine hervorragende Wasserbeständigkeit aus, d. h., sie schrumpft bei 120° C in Wasser praktisch nicht. Die Faser ist gegenüber Chemikalien recht beständig, mit Ausnahme von hochkonzentrierten Säuren bei hoher Temperatur.

### Beispiel 4

Zur Herstellung einer wäßrigen Lösung löst man einen vollständig verseiften Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 1700 unter Rühren bei 95° C in Wasser. Dann löst man unter Rühren bei 60° C während 2 Stunden ein Melamin-Aldehyd-Vorkondensat mit einem Hydroxymethylierungsgrad von 3,0 in der Lösung und stellt den pH-Wert der Lösung auf 7,5 ein. Dann werden wäßrige Lösungen, die 0 bis 50 Gewichts-% Polyvinylalkohol, bezogen auf das Gesamtgewicht von Melaminharz und Polyvinylalkohol, enthalten, hergestellt. Die wäßrigen Lösungen mit unterschiedlichen Polyvinylalkoholverhältnissen werden bei 25° C aufbewahrt, bis Viskositäten von 1700 bis 1800 Poise erreicht sind. Die Lösungen werden dann durch eine Düse mit vier Löchern mit einem Durchmesser von jeweils 0,5 mm in Stickstoffgas, das eine Temperatur von 250° C aufweist, eingepreßt, um das Trocken-Reaktions-Verspinnen bei einer Geschwindigkeit von 80 m pro Minute zu bewirken. In dieser Weise erhält man Fasern mit einem Titer von 7 Denier. Die Ergebnisse des Spinnverfahrens sind in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

| Nr. | Polyvinylalkoholmenge (%) | Verspinnbarkeit (Bruch der Fasern pro Stunde) | Quellvermögen in Wasser | Reißfestigkeit (g/g) | Knotenfestigkeit | Flammfestigkeit *) |
|-----|---------------------------|---|-------------------------|----------------------|------------------|--------------------|
| 4-1 | 0                         | (Aufwickeln war nicht möglich)                | —                       | —                    | —                | —                  |
| 4-2 | 0,02                      | 27  | 1,28                    | 1,9                  | 0,8              | ○                  |
| 4-3 | 1                         | 12  | 1,28                    | 2,0                  | 0,9              | ○                  |
| 4-4 | 10                        | 5   | 1,27                    | 2,0                  | 1,2              | ○                  |
| 4-5 | 20                        | 4   | 1,30                    | 2,1                  | 1,4              | ○                  |
| 4-6 | 30                        | 1   | 1,32                    | 2,2                  | 1,4              | ○                  |
| 4-7 | 40                        | 0   | 1,32                    | 2,3                  | 1,5              | ○                  |
| 4-8 | 50                        | 0   | 1,34                    | 2,3                  | 1,5              | ×                  |

\*): Flammfestigkeit:

○ Nicht brennbar, selbstverlöschend

○ Im wesentlichen nicht brennbar, selbstverlöschend, jedoch erhebliche Rauchentwicklung

× Brennbar und heftige Rauchentwicklung

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß die Verspinnbarkeit (ausgedrückt durch die Häufigkeit des Faserbruchs) mit zunehmender Polyvinylalkoholmenge erheblich verbessert wird. Wenn kein Polyvinylalkohol enthalten ist, ist das Aufwickeln bei einer Geschwindigkeit von 60 m pro Minute unmöglich. Bei 1% Polyvinylalkohol ist das Aufwickeln in gewissem Umfang möglich. Bei Mengen oberhalb 10% gelingt ein stabiles Aufwickeln. Die Zähigkeit und die Knotenfestigkeit des Garns nehmen mit zunehmender Polyvinylalkoholmenge zu. Die Steigerung der Knotenfestigkeit ist besonders bemerkenswert. Es lassen sich auch Verbesserungen der Biegsamkeit beobachten. Andererseits wird eine Verminderung der Flammfestigkeit und eine Steigerung der Rauchentwicklung durch das Einarbeiten des brennbaren Polyvinylalkohols verursacht. Es wird daher angenommen, daß die maximale Menge derartiger wasserlöslicher Polymerisate 40 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Melaminharzes und der anderen, von Melamin verschiedenen Harze, betragen muß.

### Beispiel 5

Man löst 12,3 g Polyacrylamid mit einem Molekulargewicht von 5 500 000 in 478 g einer wäßrigen Lösung von 120 g (4 Mol) Formaldehyd mit einem pH-Wert von 7,0. Dann versetzt man die Lösung mit 126 g (1 Mol) Melamin und führt die Reaktion bei einer Temperatur von 60° C durch, wobei man 616,3 g einer wäßrigen Lösung eines mit Polyacrylamid modifizierten Melamin-Vorkondensats erhält. Die Lösung ist farblos und transparent. Der Hydroxymethylierungsgrad des Melamin-Vorkondensats beträgt 3,6. Entsprechend beträgt die gelöste Vorkondensatmenge, die gebundenes Polyacrylamidpolymerisat enthält, 246,3 g, was einer Konzentration von 40 Gewichts-% entspricht. Die Menge des Polyacrylamidpolymerisats in dem Vorkondensat beträgt 5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Vorkondensat und Polyacrylamid. Die Lösung wird bei 20° C aufbewahrt, bis sich eine Viskosität von 1600 Poise eingestellt hat. Zur Erzielung des Trocken-Reaktions-Verspinnens wird dann die Lösung durch eine Düse mit sieben Löchern mit einem Durchmesser von jeweils 0,15 mm in eine bei 250° C gehaltene Atmosphäre extrudiert. Die Melaminharzfaser mit einem Quellvermögen in Wasser von 1,20 wird mit einer Geschwindigkeit von 90 m pro Minute aufgewickelt. Die Faser besitzt einen Titer von 9 Denier, eine Reißfestigkeit von 2,6 g/Denier und eine Dehnung von 13%. Die Faser besitzt eine ausgezeichnete Flammfestigkeit und zeichnet sich durch eine besonders geringe Rauchentwicklung und durch die Umschmelzbarkeit aus. Die Färbbarkeit und die Lichtechtheit der gefärbten Faser sind ebenso gut wie die gemäß Beispiel 1 erhaltenen Werte.

### Beispiel 6

Zu 420 g einer wäßrigen Lösung, die 90 g (3 Mol) Formaldehyd und 2,7 g Borsäure enthält und einen pH-Wert von 7,0 aufweist, gibt man 54 g Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 1700, Verseifungsgrad 99,9%). Man rührt die Mischung zur Ausbildung einer Lösung bei einer Temperatur von 35° C. Dann gibt man 126 g (1 Mol) Melamin zu und bewirkt die Hydroxymethylierungsreaktion des Melamins während 1,5 Stunden durch Erhitzen auf 60° C. Die sich ergebende wäßrige Lösung ist vollständig farblos und

transparent. Der pH-Wert der Lösung beträgt 6,7. Der Hydroxymethylierungsgrad des Melamin-Vorkondensats beträgt 2,5. Demzufolge beträgt die Menge des in der Lösung enthaltenen, mit Polyvinylalkohol modifizierten Vorkondensats 255 g, während die Menge des nicht modifizierten Vorkondensats in dem gesamten Vorkondensat 79 Gewichts-% ausmacht. Daher beträgt die Polyvinylalkoholmenge 21 Gewichts-% (bezogen auf das Gewicht des gesamten Vorkondensats + Polyvinylalkohol). Nach Beendigung der Reaktion beträgt die Konzentration des mit Polyvinylalkohol modifizierten Melamin-Vorkondensats in der wäßrigen Lösung 42,5 Gewichts-% (bezogen auf die Lösung). Die zugegebene Borsäuremenge beläuft sich auf 5 Gewichts-% (bezogen auf den Polyvinylalkohol).

Die wäßrige Lösung wird bei einer Temperatur von 30° C aufbewahrt. Während 10 Stunden können weder eine starke Viskositätszunahme noch eine Entglasung festgestellt werden. Wenn die Viskosität der Lösung, die mit einem Rotationsviskosimeter vom Typ B bestimmt wird, 1500 Poise beträgt, wird die Lösung bei dem Trocken-Reaktions-Spinnverfahren eingesetzt. Die Lösung wird durch eine Düse mit sieben Löchern mit einem Durchmesser von 0,2 mm in Luft mit einer Temperatur von 290° C extrudiert, um gleichzeitig das Wasser zu verdampfen und das Harz auszuhärten. Die Faser wird mit einer Geschwindigkeit von 260 m pro Minute aufgewickelt. Die Anzahl der Faserbrüche pro Stunde beträgt lediglich zwei. Wenn man jedoch eine wäßrige Lösung verwendet, die lediglich das mit Polyvinylalkohol modifizierte Melamin-Vorkondensat, jedoch keine Borsäure enthält, und die Lösung unter den gleichen Bedingungen als Spinnlösung verwendet, ergibt sich eine Anzahl der Faserbrüche pro Stunde von 74. Es ist daher klar zu ersehen, daß die Verspinnbarkeit durch das Einarbeiten der Borsäure und des Polyvinylalkohols in die Spinnlösung beträchtlich gesteigert wird.

Die Faser besitzt einen Titer von 4 Denier und ein Quellvermögen in Wasser von 1,36. Die Reißfestigkeit und die Dehnung betragen 2,8 g/Denier bzw. 20%. Die Faser besitzt die gleichen ausgezeichneten Flammfestigkeitseigenschaften wie die Faser des Beispiels 1 und zeigt an der Luft bei 230° C eine Schrumpfung von lediglich 3%.

### Beispiel 7

Man löst 50 g Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 2400, Verseifungsgrad 98,5%) in 640 g einer wäßrigen Lösung, die 90 g (3 Mol) Formaldehyd und 2,5 g Borsäure enthält und einen pH-Wert von 7 besitzt. Zu der Lösung setzt man dann 126 g (1 Mol) Melamin zu und bewirkt die Hydroxymethylierungsreaktion des Melamins während 1 Stunde bei 50° C. Nach Beendigung der Reaktion ist die sich ergebende wäßrige Lösung, die einen pH-Wert von 7,1 aufweist, vollständig farblos und transparent. Der Hydroxymethylierungsgrad des Melamin-Vorkondensats beträgt 2,3. Demzufolge erhält man in der Lösung 245 g eines mit Polyvinylalkohol modifizierten Vorkondensats, was einer Konzentration in der Lösung von 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, entspricht. Die Menge an nicht modifiziertem Vorkondensat beträgt 80 Gewichts-%, bezogen auf die Menge an Polyvinylalkohol. 20 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Vorkondensat und Polyvinylalkohol, ausmacht. Die zugesetzte Borsäure

menge beläuft sich auf 5 Gewichts-% (bezogen auf den Polyvinylalkohol).

Die Lösung wird bei einer Temperatur von 50° C gehalten und, nachdem eine Viskosität von 890 Poise erreicht ist, durch eine Düse mit 20 Löchern mit einem Durchmesser von jeweils 0,10 mm unter Durchführung des Trocken-Reaktions-Spinnverfahrens in bei 320° C gehaltenen Stickstoff extrudiert. Die erhaltene Faser mit einem Titer von 2 Denier wird mit einer Geschwindigkeit von 500 m pro Minute auf eine Spule aufgewickelt. Die Faser besitzt ein Quellvermögen in Wasser von 2,78. Anschließend wird die Faser während 10 Minuten in Stickstoff auf eine Temperatur von 200° C erhitzt, um die Härtung zu bewirken. Die in dieser Weise hergestellte Faser zeigt ein Quellvermögen in Wasser von 1,09.

Die Reißfestigkeit und der Prozentsatz der Dehnung betragen 3,8 g Denier bzw. 10%. Die in dieser Weise erhaltene Faser besitzt die gleiche ausgezeichnete Flammfestigkeit wie die Faser des Beispiels 1. Die Schrumpfung der Faser beträgt bei 230° C in Luft lediglich 2%.

#### Beispiel 8

Zu 375,5 g einer wäßrigen Lösung, die 54 g Polyvinylalkohol (mit einem Polymerisationsgrad von 1700 und einem Verseifungsgrad von 99,9%) und 0,40 g Borax enthält, gibt man 126 g Melamin und 112,5 g Paraformaldehyd (Reinheit 80%). Die Hydroxymethylierung wird während 1 Stunde bei 30° C durchgeführt, wonach der Hydroxymethylierungsgrad des sich ergebenden Vorkondensats 2,7 beträgt. Demzufolge enthält die Lösung das mit Polyvinylalkohol modifizierte Vorkondensat in einer Menge von 261 g, was einer Konzentration in der Lösung von 42,5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, entspricht. Die in dem Vorkondensat enthaltene Polyvinylalkoholmenge beläuft sich auf 21 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorkondensats (einschließlich der mit Polyvinylalkohol modifizierten und nicht modifizierten Anteile) und des Polyvinylalkohols. Die zugesetzte Boraxmenge beträgt 0,74 Gewichts-%, bezogen auf den Polyvinylalkohol.

Die Lösung wird während 80 Stunden bei einer Temperatur von 30° C gehalten, wobei sich keine starke Zunahme der Viskosität noch eine Entglasung beobachten läßt. Nachdem die Viskosität 1800 Poise erreicht hat, wird die Lösung über eine Düse mit sieben Löchern mit einem Durchmesser von jeweils 0,2 mm zur Erzielung des Trocken-Reaktions-Spinnens in Luft mit einer Temperatur von 290° C extrudiert. Bei einer Aufwickelgeschwindigkeit von 260 m pro Minute ist kein Faserbruch zu beobachten, wobei sich die Faser auch mit einer Geschwindigkeit von 500 m pro Minute leicht aufwickeln läßt. Die aufgewickelte Faser wird dann an der Luft einer Wärmebehandlung unterzogen, um das Harz auszuhärten und eine Faser mit einem Quellvermögen in Wasser von 1,20 und einem Titer von 2 Denier zu ergeben. Die Faser besitzt im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie die gemäß Beispiel 6 hergestellte.

#### Beispiel 9

Man löst 50 g Polyvinylalkohol (mit einem Polymerisationsgrad von 2400 und einem Verseifungsgrad von 98,5%) in 640 g einer wäßrigen Lösung

(mit einem pH-Wert von 7), die 90 g (3 Mol) Formaldehyd und 2,5 g Borsäure enthält. Zu der erhaltenen Lösung setzt man dann 126 g (1 Mol) Melamin zu und bewirkt die Hydroxymethylierung während 1 Stunde bei 50° C. Nach Ablauf der Reaktion beträgt der pH-Wert der Lösung 7,1, während der Hydroxymethylierungsgrad des Vorkondensats einen Wert von 2,3 erreicht. Die Menge an mit Polyvinylalkohol modifiziertem Vorkondensat in der Lösung beträgt 245 g, was einer Konzentration in der Lösung von 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, entspricht. Die Menge an nicht modifiziertem Vorkondensat in dem gesamten Vorkondensat beträgt 80%, so daß sich eine Polyvinylalkoholmenge von 20 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Vorkondensats und des Polyvinylalkohols, ergibt. Die Menge an zugesetzter Borsäure beläuft sich auf 5 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Polyvinylalkohols.

Die Lösung wird bei 50° C gehalten und, nachdem die Viskosität 890 Poise erreicht hat, in Luft mit einer Temperatur von 320° C extrudiert, wobei man eine Düse mit 20 Löchern verwendet, die jeweils einen Durchmesser von 0,10 mm aufweisen. Man führt das Trocken-Reaktions-Spinnverfahren mit einer Geschwindigkeit von 500 m pro Minute durch. Die erhaltene Faser besitzt ein Quellvermögen in Wasser von 2,86. Anschließend wird die versponnene Faser mit geheizten Walzen und einer heißen Platte, die jeweils auf eine Temperatur von 140° C erhitzt sind, in Berührung gebracht und dann mit einer Geschwindigkeit von 1000 m pro Minute auf eine Haspel aufgewickelt, wodurch (wegen des Unterschieds der Geschwindigkeiten des Spinnvorgangs und des Aufwickelns) ein Reckvorgang in der Faser um 160% bewirkt wird. Das aufgewickelte Garn wird 15 Minuten in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 200° C gehalten, um die Härtungsreaktion zu vervollständigen und eine Faser zu bereiten, die ein Quellvermögen in Wasser von 1,14 und einen Titer von 1,5 Denier besitzt.

Die Reißfestigkeit und die prozentuale Dehnung der erhaltenen Faser betragen 5,0 g/Denier bzw. 8%. Die Faser zeigt ausgezeichnete flammverlöschende Eigenschaften und ist thermisch unschmelzbar. Die Schrumpfung der Faser in der Luft mit einer Temperatur von 230° C beträgt lediglich 3%. Weiterhin zeichnet sich die Faser durch eine ausgezeichnete Färbbarkeit, insbesondere mit einem sauren Farbstoff aus. Insbesondere kann bei 98° C eine Farbstoffabsorption von 100% beobachtet werden. Die Lichtechtheit der gefärbten Faser entspricht der sechsten Kategorie, während die Hygroskopizität der Faser bei 20° C und einer relativen Feuchtigkeit von 65% sich auf 6,3% beläuft, was die Fasern für Bekleidungsstücke geeignet macht. Weiterhin zeigt die Faser eine gute Beständigkeit gegen heißes Wasser, da in Wasser mit einer Temperatur von 120° C keine wesentliche Schrumpfung festzustellen ist. Schließlich ist die Faser in normalen Lösungsmitteln unlöslich.

#### Beispiel 10

Durch Auflösen eines im Handel erhältlichen N-Methylolmelamins (Methylierungsgrad = 3,0) in Wasser bei 60° C unter Rühren während 1 Stunde stellt man eine wäßrige Lösung von N-Methylolmelamin mit einer Harzkonzentration von 70% her. Die

Lösung wird 4 Tage bei 25° C gelagert, bis die Viskosität (in der oben angegebenen Weise bestimmt) 450 Poise beträgt. Dann erfolgt das Trocken-Reaktions-Verspinnen der Lösung durch eine Düse in eine Luftatmosphäre, die bei einer Temperatur von 210° C gehalten wird. Die Düse besitzt Löcher mit einem Durchmesser von 0,25 mm. Man erhält eine Faser aus 100% Melamin-Formaldehyd-Harz. Der Weißgrad der Faser beträgt 0,85, der Titer 16,5 Denier, die Reißfestigkeit 2,3 g/Denier, die Dehnung 11% und das Quellvermögen in Wasser 1,22. Der  $\Delta n$ -Wert beläuft sich auf 0,002, und es kann durch Röntgenanalyse gezeigt werden, daß die Faser vollständig amorph ist. Nach der Bewertung wird festgestellt, daß die Faser nicht brennt, wenn sie mit einer Flamme in Berührung gebracht wird, sondern nur glimmt und eine äußerst geringe Rauchmenge entwickelt. Nimmt man die Flamme weg, hört das Glimmen sofort auf, wobei kein Schwelen zu beobachten ist. Das Material zeigt keine Neigung zum Schmelzen und zersetzt sich nur langsam bei starkem Erhitzen auf eine Temperatur von 500° C. Die thermische Schrumpfung der Faser an der Luft beträgt bei 300° C 6%, während die Färbbarkeit der Faser zufriedenstellend ist. Insbesondere ergibt sich eine Absorption eines sauren Farbstoffs aus der Farbflotte bei 93° C von 100%. Die Lichtechtheit der mit diesem Farbstoff gefärbten Faser ist, wenn sie nach der JIS-Vorschrift L0843-71 ermittelt wird, in die Kategorie 6 einzuordnen.

Die Feuchtigkeitsabsorption der Faser beträgt bei 20° C und einer relativen Feuchtigkeit von 65% 6,2%, ein Wert, der ähnlich dem von Baumwolle ist. Andererseits schrumpft die Faser nicht, wenn sie in heißes Wasser mit einer Temperatur von 120° C eingebracht wird. Somit ist, trotz der Tatsache, daß die Faser ein ähnliches Feuchtigkeitsabsorptionsvermögen wie Baumwolle besitzt, die Dimensionsstabilität in heißem Wasser sehr groß, was eine charakteristische Eigenschaft der erfindungsgemäßen Fasern ist.

#### Beispiel 11

Unter leichtem Rühren setzt man eine Mischung aus 973 g einer Formaldehydlösung (eine wäßrige Lösung, die 37 Gewichts-% Formaldehyd [12 Mol Formaldehyd] enthält) und 189 g (1,5 Mol) Melamin während 15 Minuten bei 85° C um. Anschließend wird die Reaktionsmischung durch Eindampfen während 3 Stunden unter Rühren aufkonzentriert. Man erhält 920 g einer konzentrierten wäßrigen Lösung von N-Methylolmelamin, die 49 Gewichts-% N-Methylolmelamin mit einem Methylolierungsgrad von 5,9 enthält. Nach dem Altern der Lösung während 48 Stunden bei 25° C, bis die Lösung verspinbar ist (d. h. eine Viskosität von 230 Poise aufweist), wird das Reaktions-Spinnverfahren durchgeführt, wobei man die Lösung durch eine Düse mit Löchern mit einem Durchmesser von 0,20 mm in eine bei 250° C gehaltene Stickstoffatmosphäre einpreßt. Man erhält eine Faser mit einem Titer von 12 Denier.

Die vollständig aus einem Melamin-Formaldehyd-Harz bestehende Faser ist farblos und transparent und zeigt ein Quellvermögen in Wasser von 1,26, einen  $\Delta n$ -Wert von praktisch 0, eine Reißfestigkeit von 2,3 g/Denier und eine Dehnung von 14%. Bei der Röntgenanalyse zeigt sich, daß die Faser vollständig amorph ist. Die Faser ist nicht brennbar und glimmt nur, wenn sie mit der Flamme in Berührung

gebracht wird. Bei der Entfernung der Flamme hört das Glimmen augenblicklich auf, wobei kein Schwelen zu beobachten ist. Beim Erhitzen auf eine Temperatur von 500° C ist kein Schmelzen und nur eine graduelle Zersetzung festzustellen. Beim Erhitzen in Luft auf eine Temperatur von 300° C beträgt die Schrumpfung lediglich 5%. Die Färbbarkeit der Faser ist hervorragend, insbesondere bei Verwendung von sauren Farbstoffen. Insbesondere wird, wenn die Faser in eine saure Farbflotte eingetaucht wird, der Farbstoff bei 98° C zu 100% absorbiert, wobei sich eine ausgezeichnete Färbung ergibt.

Die Lichtechtheit der mit dem sauren Farbstoff gefärbten Faser ist in die Kategorie 5 einzuordnen. Die Feuchtigkeitsabsorption beträgt 7,6%, was die Faser für die Herstellung von Textilien, die für die Herstellung von Kleidungsstücken eingesetzt werden, geeignet macht. Die Faser ist gegen verschiedene chemische Reagentien sehr resistent. Insbesondere ist die Faser gegen die Behandlung mit verschiedenen organischen Reagentien und Alkalien vollständig stabil, was auch für die Säuren zutrifft, mit der Ausnahme der heißen konzentrierten Säuren.

#### Beispiel 12

Man setzt eine Mischung aus 730 g wäßriger Formaldehydlösung (die 37 Gewichts-% Formaldehyd [9 Mol Formaldehyd] enthält) und 189 g Melamin (1,5 Mol) während 15 Minuten bei 75° C unter Rühren um. Nach dem Aufkonzentrieren der Reaktionsmischung durch Evakuieren bei 60° C während 2 Stunden erhält man 835 g einer wäßrigen Lösung, die eine N-Methylolmelamin-Konzentration von 54% besitzt. Der Methylolierungsgrad des erhaltenen N-Methylolmelamins beträgt 5,4. Die Lösung wird in 5 gleiche Portionen aufgeteilt, die in 5 Behälter überführt und in temperaturkonstante Gefäße eingebracht werden, die bei 20, 30, 40, 50 und 60° C gehalten werden. Es wird das Verhältnis zwischen der Verspinnbarkeit und der Stabilität der Lösungen und der Alterungszeit beobachtet, wobei die erhaltenen Ergebnisse in der folgenden Tabelle II zusammengestellt sind. In der Tabelle ist die Verspinnbarkeit als Zeitdauer, während der das Verspinnen möglich ist, einer jeden Lösung angegeben, die in ein Bad mit einer bestimmten Temperatur eingetaucht ist, wobei die Zeitdauer vom Beginn des Eintauchens an gerechnet wird. Die Verspinnbarkeit wird über die Faserbildungseigenschaft einer jeden Lösung untersucht, indem man einen Glasstab in die Lösung eintaucht und schnell herauszieht. Die in der folgenden Tabelle angegebene Stabilität der Lösungen ist als Gel-Zeit angegeben, die über den Zeitpunkt bestimmt wird, bei dem die Lösungen ihre Fluidität verlieren.

Tabelle II

| Nr.  | Alterungs-<br>temperatur<br>(° C) | Verspinnbarer<br>Zeitraum<br>(Stunden) | Gel-Zeit<br>(Stunden) |
|------|-----------------------------------|--|-----------------------|
| 12-1 | 20                                | 15 bis 51                              | 60                    |
| 12-2 | 30                                | 11 bis 33                              | 40                    |
| 12-3 | 40                                | 4 bis 17                               | 21                    |
| 12-4 | 50                                | 1 bis 3                                | 4                     |
| 12-5 | 60                                | —                                      | 1                     |

Wenn die Alterungstemperatur höher als 50° C liegt, verliert die wäßrige N-Methylolmelaminlösung nicht nur in kurzer Zeit ihre Verspinnbarkeit, son-

dern auch ihre Fluidität. Daher ist es ersichtlich, daß derartige Alterungsbedingungen erfindungsgemäß nicht geeignet sind.

Ein Teil der bei 40° C (Nr. 12-3 der Tabelle II) gehaltenen Lösung wird entnommen, wenn die Viskosität der Lösung, bestimmt mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters vom Typ B, 540 Poise beträgt, wonach das Reaktionsverspinnen durchgeführt wird, indem man das Material durch eine Düse mit einem Durchmesser von 0,30 mm in eine Luftatmosphäre

5 preßt, die bei 240° C gehalten wird. Die erhaltene Faser besitzt einen Titer von 13 Denier, eine Reißfestigkeit von 2,5 g/Denier, eine Dehnung von 10%, ein Quellvermögen in Wasser von 1,25, einen  $\Delta n$ -Wert von 0,001 und ist vollständig amorph. Die Faser ist flammfest und unschmelzbar wie die des Beispiels 10 und besitzt eine überlegene Färbbarkeit, insbesondere im Fall von sauren Farbstoffen (z. B. dem roten Farbstoff C. I. Acid Red 89), wobei man 10 eine gefärbte Faser mit sauberer Färbung erhält.